SINTEZE LYCEUM

Prof. dr. doc. CONSTANTIN RABEGA
Lector dr. MARIA RABEGA

CHIMIE PENTRU ADMITERE ÎN FACULTATE

★★

EDITURA ALBATROS

Coperta colecției:
ANDREI OLSUFIEV

BUCUREȘTI • 1973

SINTEZE
LYCEUM

Prof. dr. doc. CONSTANTIN RĂBEGA
Lector dr. MARIA RĂBEGA

CHIMIE PENTRU ADMITERE ÎN FACULTATE

Volumul II

EDITURA ALBATROS

CUPRINS

Indicații cu privire la nomenclatura chimică a substanțelor XV

Cap. 1 HIDROGENUL ȘI HELIUL 1

1.1. Hidrogenul 1
1.1.1. Obținere 1
1.1.2. Proprietăți fizice 2
1.1.3. Proprietăți chimice 5
1.1.4. Întrebuințările hidrogenului 8
1.1.5. Izotopii hidrogenului 8
1.1.5.1. Deuteriul 8
1.1.5.1.1. Compuși ai deuteriului 10
1.1.5.2. Tritiul 11
1.2. Heliul 11
Probleme 12

Cap. 2 GRUPA VIII*a* 15

Cap. 3 GRUPA VII*a* 18

3.1. Fluorul 19
3.2. Clorul 20
3.3. Bromul 24
3.4. Iodul 26
3.5. Compuși principali ai halogenilor 29
3.5.1. Hidracizii halogenilor 29
3.5.1.1. Acidul fluorhidric 29
3.5.1.2. Acidul clorhidric 31
3.5.1.3. Acidul bromhidric 33
3.5.1.4. Acidul iodhidric 34

3.5.2. Oxizii și oxoacizii halogenilor 3
3.5.2.1. Compușii fluorului cu oxigenul 3
3.5.2.1.1. Difluorura de oxigen (monoxidul de difluor) 35
3.5.2.1.2. Difluorura de dioxigen (monofluorura de oxigen, dioxidul de difluor sau oxidul de fluor) 35
3.5.2.2. Oxizii și oxoacizii clorului 36
3.5.2.2.1. Monoxidul de diclor 36
3.5.2.2.2. Dioxidul de clor 36
3.5.2.2.3. Hexoxidul de diclor 37
3.5.2.2.4. Heptoxidul de diclor 38
3.5.2.2.5. Acidul hipocloros 38
3.5.2.2.6. Acidul cloros 40
3.5.2.2.7. Acidul cloric 41
3.5.2.2.8. Acidul percloric 42
3.5.2.3. Oxizii și oxoacizii bromului 43
3.5.2.4. Oxizii și oxoacizii iodului 43
3.5.2.4.1. Acidul hipoidos 43
3.5.2.4.2. Acidul iodic 43
3.5.2.4.3. Acizii periodici 43
3.6. Compuși ai iodului trivalent 44
3.7. Însemnătatea biochimică a halogenilor 44
Probleme 48

Cap. 4 GRUPA VI*a* 52

4.1. Oxigenul 54
4.1.1. Ozonul 54
4.1.2. Obținerea oxigenului 5
4.1.3. Proprietăți fizice 5
4.1.4. Proprietăți chimice 58
4.1.5. Întrebuințările oxigenului 59
4.1.6. Oxizi 59
4.1.6.1. Apa 61
4.1.6.2. Apa oxigenată 65
4.2. Sulful 68
4.2.1. Compușii principali ai sulfului 72
4.2.1.1. Compuși ai sulfului cu hidrogenul 72
4.2.1.1.1. Hidrogenul sulfurat 72
4.2.1.2. Oxizii sulfului 75

4.2.1.2.1. Dioxidul de sulf 75
4.2.1.2.2. Trioxidul de sulf 77
4.2.1.2.3. Oxoacizii sulfului 79
4.2.1.2.3.1. Acidul sulfuros 79
4.2.1.2.3.2. Acidul sulfuric 80
4.2.1.2.3.3. Acidul tiosulfuric 85
4.3. Selenul și compușii lui principali..... 86
4.4. Telurul și compușii lui principali..... 87
4.5. Poloniul 88
Probleme 88

Cap. 5 GRUPA V*a* 92

5.1. Azotul 94
5.1.1. Compușii principali ai azotului..... 95
5.1.1.1. Compuși ai azotului cu hidrogenul 95
5.1.1.1.1. Amoniacul 95
5.1.1.2. Oxizii și oxoacizii azotului 99
5.1.1.2.1. Oxizii azotului 99
5.1.1.2.1.1. Oxidul de diazot 99
5.1.1.2.1.2. Dioxidul de diazot (oxidul de azot).... 100
5.1.1.2.1.3. Trioxidul de diazot 100
5.1.1.2.1.4. Dioxidul de azot 100
5.1.1.2.1.5. Pentoxidul de diazot 101
5.1.1.2.2. Oxoacizii azotului 101
5.1.1.2.2.1. Acidul azotos 101
5.1.1.2.2.2. Acidul azotic 101
5.1.2. Circuitul azotului în natură..... 106
5.1.2.1. Îngrășăminte cu azot 108
5.2. Fosforul 109
5.2.1. Compușii fosforului 112
5.2.1.1. Compușii fosforului cu hidrogenul 112
5.2.1.1.1. Fosfina 112
5.2.1.1.2. Difosfina 112
5.2.1.2. Oxizii și oxoacizii fosforului 112
5.2.1.2.1. Oxizii fosforului 112
5.2.1.2.1.1. Trioxidul difosforic 113
5.2.1.2.1.2. Pentoxidul difosforic 113
5.2.1.2.1.3. Tetroxidul difosforic 113
5.2.1.2.2. Oxoacizii fosforului 113
5.2.1.2.2.1. Acidul fosforos 114

5.2.1.2.2.2. Acidul ortofosforic 114
5.2.2. Însemnătatea biochimică a fosforului .. 115
5.2.3. Îngrășăminte cu fosfor 116
Probleme 119

Cap. 6 GRUPA IV*a* 122

6.1. Carbonul 122
6.1.1. Oxizii carbonului 125
6.1.1.1. Dioxidul tricarbonic 125
6.1.1.2. Oxidul de carbon 125
6.1.1.3. Dioxidul de carbon 128
6.1.2. Acidul carbonic 129
6.2. Siliciul 130
6.2.1. Compușii principali ai siliciului 131
6.2.1.1. Compuși ai siliciului cu hidrogenul (silani) 131
6.2.1.2. Dioxidul de siliciu 132
6.2.1.3. Silicați 134
Probleme 137

Cap. 7 NOȚIUNI GENERALE DESPRE METALE 141

7.1. Proprietăți fizice 142
7.2. Proprietăți mecanice 144
7.3. Proprietăți chimice 144
7.3.1. Seria de activitate a metalelor..... 144
7.3.2. Coroziunea metalelor și combaterea ei 146
7.4. Metode generale de obținere a metalelor 149
7.5. Aliaje 151

Cap. 8 GRUPA I*a* 153

8.1. Stare naturală 153
8.2. Obținere 153
8.3. Proprietăți fizice 153
8.4. Proprietăți chimice 154
8.5. Întrebuințări 155
8.6. Compuși principali ai metalelor alcaline 155
8.6.1. Oxizi, peroxizi și hiperoxizi..... 155
8.6.1.1. Oxizi 155
8.6.1.2. Peroxizi 156

8.6.1.3. Hiperoxizi 156
8.6.2. Hidroxizi 157
8.6.2.1. Hidroxidul de sodiu 157
8.6.2.2. Hidroxidul de potasiu 157
8.6.3. Săruri ale metalelor alcaline 157
8.6.3.1. Îngrăşăminte chimice cu potasiu 159

Cap. 9 GRUPA IIa 130

9.1. Stare naturală 160
9.2. Obţinere 161
9.3. Proprietăţi fizice 161
9.4. Proprietăţi chimice 161
9.5. Întrebuinţări 162
9.6. Compuşii principali ai metalelor alcalino-pămîntoase 162
9.6.1. Oxizi şi peroxizi 162
9.6.1.1. Oxizi 162
9.6.1.2. Peroxizi 162
9.6.2. Hidroxizi 163
9.6.2.1. Dihidroxidul de beriliu 163
9.6.2.2. Dihidroxidul de magneziu 163
9.6.2.3. Dihidroxidul de calciu 163
9.6.2.4. Dihidroxizii de stronţiu şi bariu 163
9.6.3. Săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase 164

Cap. 10 GRUPA IIIa 166

10.1. Aluminiul 167
10.1.1. Stare naturală 167
10.1.2. Obţinere 168
10.1.3. Proprietăţi fizice 169
10.1.4. Proprietăţi chimice 169
10.1.5. Întrebuinţări 170
10.1.5.1. Aliaje 170
10.1.6. Compuşi principali ai aluminiului 170
10.1.6.1. Trioxidul dialuminic 170
10.1.6.2. Oxihidroxidul de aluminiu 171
10.1.6.3. Trihidroxidul de aluminiu 171
10.1.6.4. Trifluorura de aluminiu 171
10.1.6.5. Triclorura de aluminiu 171

10.1.6.6. Trisulfatul dialuminic 172
10.1.6.7. Triacetatul de aluminiu 172

Cap. 11 STANIUL ŞI PLUMBUL 173

11.1. Staniul 173
11.1.1. Compuşi principali ai staniului divalent 173
11.1.2. Compuşi principali ai staniului tetravalent 174
11.2. Plumbul 175
11.2.1. Compuşi principali ai plumbului divalent 175
11.2.2. Compuşi principali ai plumbului tetravalent 176

Cap. 12 METALE TRANZIŢIONALE 178

Cap. 13 FIERUL 180

13.1. Stare naturală 180
13.2 Obţinere 180
13.2.1. Metalurgia fierului 180
13.3. Proprietăţi fizice 181
13.4. Varietăţi tehnice de fier 181
13.5 Proprietăţi chimice 182
13.6. Compuşi principali ai fierului divalent 182
13.6.1. Complecşi ai fierului divalent 183
13.7. Compuşi principali ai fierului trivalent 183
13.7.1. Complecşi ai fierului trivalent 184

Cap. 14 GRUPA CUPRULUI 185

14.1. Stare naturală 185
14.2. Proprietăţi fizice 186
14.3. Proprietăţi chimice 186
14.4. Întrebuinţări 187
14.5. Compuşi principali ai cuprului 187
14.5.1. Compuşi ai cuprului monovalent 187
14.5.1.1. Oxidul de cupru (I)..... 187
14.5.1.2. Halogenurile de cupru (I) 188
14.5.1.3. Cianura de cupru (I) 188
14.5.2. Compuşi ai cuprului divalent..... 188
14.5.2.1. Oxidul de cupru (II)..... 188
14.5.2.2. Hidroxidul de cupru (II)..... 189
14.5.2.3. Clorura de cupru (II) 189
14.5.2.4. Sulfatul de cupru (II) 189

14.5.2.5. Acetatul de cupru (II) 191
14.5.2.6. Complecși ai cuprului divalent. Cianura de cupru (II) 191
14.6. Compuși principali ai argintului..... 191
14.6.1. Compuși ai argintului monovalent 191
14.6.1.1. Oxidul de argint (I) 191
14.6.1.2. Halogenurile de argint (I) 191
14.6.1.3. Azotatul de argint 192
14.6.2. Compuși ai argintului divalent și trivalent 192
14.6.2.1. Fluorura de argint (II) 192
14.6.2.2. Oxidul de argint (II) 192
14.7. Compuși principali ai aurului 193
14.7.1. Compuși ai aurului monovalent 193
14.7.1.1. Oxidul de aur (I) 193
14.7.1.2. Clorura de aur (I) 193
14.7.2. Compuși ai aurului trivalent..... 193
14.7.2.1. Oxidul de aur (III)..... 193
14.7.2.2. Clorura de aur (III)..... 193
14.7.2.3. Acidul tetracloroauric 194
14.7.2.4. Cianura de aur (III) 194

Cap.15 ZINCUL, CADMIUL ȘI MERCURUL .. 195

15.1. Stare naturală 195
15.2. Obținere 196
15.3. Proprietăți fizice 196
15.4. Proprietăți chimice 196
15.5. Întrebuințări 198
15.6. Compuși principali ai zincului, cadmiului și mercurului 199
15.6.1. Compuși ai zincului 199
15.6.1.1. Oxidul de zinc 199
15.6.1.2. Dihidroxidul de zinc 199
15.6.1.3. Sulfura de zinc 199
15.6.1.4. Diclorura de zinc 200
15.6.1.5. Sulfatul de zinc 200
15.6.2. Compuși ai cadmiului 200
15.6.2.1. Oxidul de cadmiu 200
15.6.2.2. Dihidroxidul de cadmiu 200
15.6.2.3. Sulfura de cadmiu 201
15.6.2.4. Diclorura de cadmiu 201
15.6.2.5. Sulfatul de cadmiu 201

15.6.2.6. Diazotatul de cadmiu 201
15.6.3. Compuşi ai mercurului 201
15.6.3.1. Compuşi dimercurici 202
15.6.3.1.1. Oxidul dimercuric 202
15.6.3.1.2. Diclorura dimercurică 202
15.6.3.1.3. Diazotatul dimercuric 203
15.6.3.2. Compuşi mercurici 203
15.6.3.2.1. Oxidul mercuric 203
15.6.3.2.2. Diclorura mercurică 204
15.6.3.2.3. Diodura mercurică 204
15.6.3.2.4. Dicianura mercurică 205
15.6.3.2.5. Diazotatul mercuric 205
15.6.3.2.6. Sulfura mercurică 205
Probleme 205

Cap. 16 NOŢIUNI GENERALE DESPRE CHIMIA ORGANICĂ 215

Cap. 17 HIDROCARBURI 231

17.1. Alcani 232
17.1.1. Obţinere 232
17.1.2. Proprietăţi fizice 234
17.1.3. Proprietăţi chimice 234
17.2. Ciclani 236
17.2.1. Obţinerea ciclanilor 237
17.2.2. Proprietăţi fizice 239
17.2.3. Proprietăţi chimice 239
17.3. Alchene 241
17.3.1. Obţinerea alchenelor 241
17.3.2. Proprietăţi fizice 242
17.3.3. Proprietăţi chimice 243
17.3.4. Diene 247
17.3.5. Poliene 251
17.3.5.1. Cauciucul natural 252
17.3.5.2. Cauciucuri sintetice 253
17.4. Alchine 255
17.4.1. Obţinerea alchinelor 255
17.4.2. Proprietăţi 256
17.5. Hidrocarburi aromatice (arene) 258
17.5.1. Obţinerea arenelor 263

17.5.2. Arene monociclice 265
17.5.3. Arene policiclice 267
17.6. Petrol 274
17.7. Derivați halogenați ai hidrocarburilor 277

Cap. 18 COMPUȘI HIDROXILAȚI 281

18.1. Alcooli 281
18.1.1. Obținerea alcoolilor 281
18.1.2. Proprietăți fizice 282
18.1.3. Proprietăți chimice 283
18.1.4. Alcooli monohidroxilici 285
18.1.5. Alcooli polihidroxilici 287
18.2. Enoli 292
18.3. Fenoli 292
18.3.1. Obținerea fenolilor 293
18.3.2. Proprietăți fizice 293
18.3.3. Proprietăți chimice 293
18.3.4. Fenoli monohidroxilici 295
18.3.5. Fenoli polihidroxilici 297

Cap. 19 ETERI 299

Cap. 20 ALDEHIDE ȘI CETONE 301

Cap. 21 ACIZI CARBOXILICI 311

21.1. Acizi monocarboxilici 311
21.1.1. Constantă de aciditate 314
21.1.2. Rezonanța ionului carboxilat 315
21.2. Acizi policarboxilici 317

Cap. 22 DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI ȘI AI ACIDULUI CARBONIC 321

22.1. Halogenuri ale acizilor carboxilici.... 321
22.2. Anhidride acide 322
22.3. Derivați funcționali covalenți ai acidului carbonic 323
22.4. Esteri ai acizilor carboxilici..... 328

Cap. 23 NITRODERIVAȚI 336

23.1. Structura grupei nitro 336

Cap. 24 AMINE 340

24.1. Obținerea aminelor 341
24.2. Proprietăți 342

Cap. 25 AMIDE ȘI NITRILI 346

25.1. Amide 346
25.2. Nitrili 351

Cap. 26 FUNCȚIUNI MIXTE 354

26.1. Hidroxiacizi 354
26.1.1. Acizi-alcooli 354
26.1.2. Acizi-fenoli 358
26.2. Aminoacizi 360
26.3. Peptide 370
26.4. Proteine 371
26.5. Vitamine 383
26.5.1. Vitamine liposolubile 384
26.5.2. Vitamine hidrosolubile. Complexul vitaminelor *B* 383
26.6. Glucide 389
26.6.1. Monozaharide 390
26.6.2. Oligozaharide 401
26.6.3. Polizaharide 405
Probleme 411
Bibliografie 420
Indice alfabetic 421

INDICAȚII CU PRIVIRE LA NOMENCLATURA CHIMICĂ A SUBSTANȚELOR

Ținîndu-se seama de rolul tot mai mare al chimiei pentru înțelegerea celorlalte științe fundamentale ale naturii, precum și de aportul industriei chimice la dezvoltarea economiei noastre socialiste, însușirea temeinică a unor noțiuni de bază din domeniul chimiei a devenit o necesitate stringentă pentru toți cetățenii patriei noastre. Numai printr-o pregătire adecvată și continuă pot fi sesizate și înțelese progresele uimitoare din domeniul chimiei.

Chimiștii din lumea întreagă sintetizează zilnic în medie aproape 500 combinații chimice noi, astfel încît la sfîrșitul anului 1972 erau cunoscute peste 2 500 000 combinații chimice, dintre care 4/5 erau substanțe organice și restul substanțe anorganice.

Pentru a face față numai simplei enumerări a combinațiilor chimice, sintetizate în lumea întreagă în cîteva zile, chimistul cel mai experimentat, pentru a nu se rătăci în labirintul chimiei, mult mai întortochiat decît cel al Minotaurului din mitologia cretană, are nevoie de un nou fir al Ariadnei pe măsura complexității labirintului chimiei actuale. Rolul firului călăuzitor în tainele chimiei este îndeplinit de rațiunea bazată pe ultimele cuceriri ale științei.

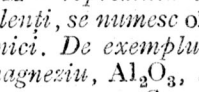
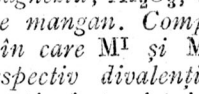
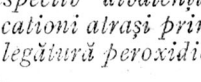
În chimie se manifestă tot mai mult tendința de a se folosi în cadrul nomenclaturii substanțelor (elemente și combinații chimice) unele denumiri noi, mai corecte decît cele din trecut, care generau uneori confuzii regretabile. Adresîndu-se în primul rînd rațiunii, actualele denumiri au reușit să înlocuiască marea majoritate a vechilor denumiri, devenind adevărate pîrghii logice în procesul învățării. Denumirile actuale relevă din capul locului aspectele esențiale, legate de formulele moleculare și de unele dintre proprietățile fundamentale ale

substanțelor pe care le reprezintă. Grație progreselor efectuate recent în nomenclatura substanțelor învățarea formulelor chimice nu mai constituie pentru nimeni o problemă nerezolvabilă. Astfel, numele elementelor gazoase ale căror molecule sînt diatomice se formează din cuvîntul grecesc di, *urmat de numele clasic al gazului. De exemplu, dihidrogen, dideuteriu, ditritiu, diazot, dioxigen, difluor etc., în timp ce astfel de elemente în stare atomică se numesc monohidrogen, monofluor etc.*

Se știe că formula oricărui compus care este alcătuit din două elemente începe prin simbolul celui mai electropozitiv dintre ele. Astfel, prin scrierea corectă a formulei unui compus chimic binar, se poate releva caracterul electrochimic al elementelor componente ca, de exemplu, în compușii următori: H_2O, *oxid de dihidrogen,* D_2O, *oxid de dideuteriu,* T_2O, *oxid de ditritiu,* HD, *hidrură de deuteriu,* HT, *hidrură de tritiu,* HF, *acid fluorhidric,* HCl, *acid clorhidric,* DCl, *clorură de deuteriu,* NaF, *florură de sodiu,* $MgCl_2$, *diclorură de magneziu,* $AlCl_3$, *triclorură de aluminiu etc. Cînd ambele elemente sînt electronegative, se scrie mai întîi simbolul chimic al elementului mai puțin electronegativ, care poate fi considerat ca element electropozitiv față de cel de al doilea element component al unor compuși binari. Astfel, fluorul fiind cel mai electronegativ dintre elemente, compușii acestuia cu oxigenul sînt considerați în primul rînd ca fluoruri ale acestui element, numindu-se:* OF_2, *diflorură de oxigen,* O_2F_2 *diflorură de dioxigen (monofluorură de oxigen), difluorură de trioxigen,* O_3F_2, *difluorură de tetroxigen,* O_4F_2, *iar ca oxizi ai fluorului au formulele și denumirile următoare:* F_2O, *monoxid de difluor,* F_2O_2, *dioxid de difluor,* F_2O_3, *trioxid de difluor,* F_2O_4, *tetroxid de difluor.*

Fluorul și oxigenul fiind cele mai electronegative dintre elemente, clorul, bromul, sulful, azotul, fosforul, carbonul etc. deși au un caracter electronegativ cu atît mai slab, cu cît grupele sistemului periodic din care fac parte sînt mai distanțate de fluor și oxigen, se comportă față de oxigen ca niște elemente electropo-

zitive, dînd oxizi. De exemplu, Cl_2O, *monoxid de diclor,* ClO_2, *dioxid de clor,* Cl_2O_6, *hexoxid de diclor și* Cl_2O_7, *heptoxid de diclor;* Br_2O, *oxid de dibrom,* BrO_2, *dioxid de brom și* BrO_3, *trioxid de brom;* S_2O, *monoxid de disulf,* SO, *monoxid de sulf,* S_2O_3, *trioxid de disulf,* SO_2, *dioxid de sulf și* SO_3, *trioxid de sulf;* N_2O, *oxid de diazot,* N_2O_2, *dioxid de diazot sau* NO, *oxid de azot,* N_2O_3, *trioxid de diazot,* N_2O_4, *tetroxid de diazot sau* NO_2, *dioxid de azot și pentoxid de diazot,* N_2O_5; P_4O_6, *hexoxid de tetrafosfor,* P_4O_{10}, *decoxid de tetrafosfor,* P_2O_4, *tetroxid de difosfor;* C_3O_2, *dioxid tricarbonic,* CO, *oxid de carbon,* CO_2, *dioxid de carbon. Oxizii amintiți anterior sînt compuși formați din molecule în care atomii componenți sînt legați prin covalențe.*

Compușii cu formulele M^I_2O, $M^{II}O$, $M^{III}_2O_3$ *și* $M^{IV}O_2$ *în care* M^I, M^{II}, M^{III} *și* M^{IV} *reprezintă cationi mono-, di-, tri-, respectiv tetravalenți, se numesc* oxizi metalici, *fiind compuși binari, ionici. De exemplu,* Na_2O, *oxid disodic,* MgO, *oxid de magneziu,* Al_2O_3, *trioxid dialuminic,* MnO_2, *dioxid de mangan. Compușii cu formulele* $M^I_2O_2$ *și* $M^{II}O_2$, *în care* M^I *și* M^{II} *reprezintă cationi monovalenți, respectiv divalenți, se numesc* peroxizi, *deoarece conțin cationi alrași prin electrovalențe de ioni peroxidici (cu legătură peroxidică). De exemplu,* Na_2O_2 *sau*  *peroxid de sodiu și* BaO_2 *sau*  *peroxid de bariu. Compuși cu formula* M^IO_2 *se numesc* hiperoxizi, *deoarece sînt compuși ionici, avînd structura*  . *De exemplu, hiperoxizii de potasiu, de rubidiu și de cesiu au formulele* KO_2, RbO_2, *respectiv* CsO_2.

În locul prefixelor proto, sesqui, bi *etc. și al sufixelor* os *și* ic *care, nefiind fundamentate pe criterii*

logice, sînt confuze, se utilizează pentru indicarea stărilor de valență cuvintele grecești di, tri, tetra, penta, hexa, hepta *și* octa. *De exemplu,* CaF_2, *difluorură de calciu,* AlF_3, *trifluorură de aluminiu,* $MnCl_4$, *tetraclorură de mangan,* V_2O_5, *pentoxid de vanadiu,* Cl_2O_6, *hexoxid de diclor,* Mn_2O_7, *heptoxid dimanganic și* OsF_8, *octafluorură de osmiu.*

Cînd un element are mai multe stări de valență, acestea se indică prin cifrele romane I—VIII, scrise în paranteză, în dreapta numelui compusului respectiv. De exemplu, $FeCl_2$, *clorură de fier (II) și* $FeCl_3$ *clorură de fier (III) în loc de diclorură, respectiv triclorură de fier.* SnF_2, *fluorură de staniu (II) și* SnF_4, *fluorură de staniu (IV) în loc de diflorură, respectiv tetrafluorură de staniu ș.a.m.d.*

Dacă într-o sare există două feluri de cationi ca, de exemplu, în carbonatul acid de sodiu, cationii se succed în formulă în ordinea descrescătoare a electropozitivității: $NaHCO_3$. *Această sare se mai numește carbonat de sodiu și de hidrogen. Dacă anionul* HCO_3^- *este numit hidrogenocarbonat, sarea respectivă poate fi denumită și hidrogenocarbonat de sodiu.*

Succesiunea cationilor în formule are loc în ordinea crescătoare a valenței, de exemplu, în alauni, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, *iar cînd au aceeași stare de valență, în ordinea descrescătoare a numărului atomic, de exemplu, azotatul de taliu și sodiu,* $TlNa(NO_3)_2$.

Dacă citirea sărurilor ar fi într-adevăr consecvent rațională, ar trebui să se indice numărul atomilor. De exemplu, sărurile K_2CrO_4, Na_2SO_4 *și* $K_2Cr_2O_7$ *ar trebui să fie citite, tetroxicromat dipotasic, tetroxisulfat disodic, respectiv heptoxidicromat dipotasic.*

Sărurile care conțin oxigen în moleculă se numesc oxisăruri. *De exemplu,* BiOCl *se numește oxiclorură de bismut sau clorură de bismutil, iar* SbOCl *se numește oxiclorură de antimoniu sau clorură de antimonil. Sărurile bazice care conțin unul sau mai mulți hidroxili se numesc* hidroxisăruri. *De exemplu,* $(CH_3—COO)Pb(OH)$ *se numește hidroxiacetat de plumb,*

$(CH_3—COO)_2Al(OH)$ *se numește hidroxidiacetat de aluminiu și* $(CH_3—COO)Al(OH)_2$, *dihidroxiacetat de aluminiu.*

Numărul moleculelor de apă din sărurile hidratate se indică astfel: $2CaSO_4 \cdot H_2O$, *sulfat de calciu semihidrat,* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *sulfat de calciu dihidrat,* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, *sulfat de fier heptahidrat,* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, *sulfat dublu de potasiu și aluminiu dodecahidrat ș.a.m.d.*

În aquosăruri moleculele de apă sînt legate de ionul central prin legături coordinative. De exemplu, clorura hexaaquocromică, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

În sărurile care conțin atomi de hidrogen neionizabili, aceștia nu se citesc. De exemplu, KH_2PO_4, *fosfat monopotasic,* K_2HPO_4, *fosfat dipotasic ș.a.m.d.*

Hidroxizii sînt mono-, di- și tribazici. De exemplu, NaOH, *hidroxidul de sodiu, este un hidroxid monobazic,* $Ca(OH)_2$, *hidroxidul de calciu, un hidroxid dibazic și* $Al(OH)_3$, *hidroxidul de aluminiu, un hidroxid tribazic. În mod analog* $Cr(OH)_2$, *hidroxidul de crom (II), este un hidroxid dibazic și* $Cr(OH)_3$, *hidroxidul de crom (III), un hidroxid tribazic.*

Pe lîngă ionii H^- *(hidrură),* F^- *(fluorură),* Cl^- *(clorură),* Br^- *(bromură),* I^- *(iodură) etc. există și ioni cu alte denumiri ca, de exemplu,* $[H_3O]^+$ *(ion de hidroniu),* $[NH_4]^+$ *(ion de amoniu),* $[PH_4]^+$ *(ion de fosfoniu),* $[AsH_4]^+$ *(ion de arsoniu),* $[SbH_4]^+$ *(ion de stiboniu),* $(NO)^+$ *(ion de nitrozil),* OH^- *(ion de hidroxid),* O_2^{2-} *(ion de peroxid),* O_2^- *(ion de hiperoxid),* S^{2-} *(ion de sulfură),* HS^- *(ion de sulfură acidă),* S_2^{2-} *(ion de disulfură),* $(HO_2)^-$ *(ion de hidrogenoperoxid),* $(HSO_4)^-$ *(ion de hidrogenosulfat),* $(H_2PO_4)^-$ *(ion de dihidrogenofosfat),* $(SO_4)^{2-}$ *(ion de sulfat),* $(NO_3)^-$ *(ion azotat),* $(NO_2)^-$ *(ion azotit),* $(CH_3—COO)^-$ *(ion acetat),* $(C_2O_4)^{2-}$ *(ion oxalat) ș.a.m.d.*

Indicațiile cu privire la nomenclatura chimică a substanțelor organice fiind mai strîns legate de structura și proprietățile acestora au fost date în partea în care se vorbește despre astfel de substanțe în cadrul fiecărui capitol.

Capitolul 1

HIDROGENUL ȘI HELIUL

1.1. Hidrogenul. La transformarea atomilor de hidrogen în ioni pozitivi H^+:

$$H - e^- \longrightarrow H^+$$

hidrogenul este *electropozitiv*, comportîndu-se ca *metal*; iar la transformarea atomilor lui în ioni negativi H^-:

$$H + e^- \longrightarrow H^-$$

este *electronegativ*, comportîndu-se ca *nemetal*. De aceea era încadrat fie în grupa I*a*, fie în grupa VII*a*. În sistemul periodic este situat înaintea heliului la mijlocul perioadei 1.

Hidrogenul în stare elementară se află în atmosferă (0,01%), în emanații vulcanice, în gazele naturale *combustibile*, în unele săruri și roci vulcanice sub formă de incluziuni gazoase, precum și în stele unde, potrivit ciclului lui H. B e t h e, se transformă prin fuziune nucleară în heliu. Numărul stelelor din univers fiind infinit, se poate conchide că hidrogenul este unul dintre elementele cele mai răspîndite. Sub formă de apă, hidrocarburi și alți compuși hidrogenul se află în scoarța pămîntului, reprezentînd 1% din masa acesteia.

1.1.1. Obținere. Hidrogenul se obține în *laborator* prin:

a) electroliza apei după acidulare cu H_2SO_4 într-un voltametru cu electrozi de platină;

b) reacția acizilor cu metalele situate în seria tensiunilor electrochimice înaintea hidrogenului. De exemplu, în reacția:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

c) reacția apei cu produsul comercial numit *hidrolit* care conține 90% dihidrură de calciu, CaH_2:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

degajîndu-se 1 m^3 hidrogen pentru fiecare kilogram de produs utilizat.

În *industrie* hidrogenul se obține prin:

d) electroliza unei soluții apoase de H_2SO_4 10% în cuve cu electrozi de platină sau a unei soluții apoase de NaOH 30% în cuve cu electrozi de fier, separîndu-se spațiul catodic de cel anodic pentru a nu se amesteca între ei hidrogenul și oxigenul rezultați simultan în cursul electrolizei;

e) reacția metanului cu apa la temperaturi ridicate în prezența nichelului drept catalizator:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

Dioxidul de carbon este izolat de hidrogen la trecerea amestecului gazos rezultat prin soluția unui hidroxid alcalin. De exemplu:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

1.1.2. Proprietăți fizice. Hidrogenul, gazos la temperatura obișnuită, este incolor, inodor, insipid, fiind cel mai ușor dintre toate gazele ($d_{H_2} = 2/28,9 = 0,069$). Avînd masa moleculară cea mai mică dintre gazele cunoscute, hidrogenul difuzează cel mai repede prin pereții poroși. Difuzează, de asemenea, în unele metale ca nichelul, paladiul și platina care de aceea servesc la hidrogenări.

Hidrogenul avînd o termoconductibilitate de 6,4 ori mai mare decît a aerului, este cel mai bun conducător de căldură dintre gaze, apropiindu-se de metale prin această proprietate cît și prin electropozitivitatea sa accentuată.

Hidrogenul a fost lichefiat de L. C a i l l e t e t în 1877, prin detentă de la 280 *atm* la o temperatură mai mică decît $-200°$. Hidrogenul lichid fierbe la $-252,8°$, este cel mai ușor dintre toate lichidele ($\rho = 0,07$) și se păstrează în vase d'A r s o n v a l;

D e w a r. La evaporarea hidrogenului lichid sub 50 mm Hg presiune se obține hidrogenul solid, cristalizat în sistemul cubic, transparent, incolor și fuzibil la $-257,3°$.

Hidrogenul molecular, H_2, numit și dihidrogen, este format la temperatura obișnuită din 3/4 *ortohidrogen* și 1/4 *parahidrogen*, care sînt *forme alotrope*, deoarece au aceleași proprietăți chimice ca dihidrogenul, dar se deosebesc între ei prin anumite proprietăți fizice (spectrul atomic, stabilitatea termică, conductibilitatea termică etc.)

Existența alotropiei dihidrogenului se datorește *spinului nuclear*, adică mișcării de rotație a fiecărui nucleu atomic în parte în jurul axei sale.

La ortohidrogen spinii nucleelor sînt *paraleli* (fig. 1, *a*), iar la parahidrogen spinii respectivi sînt *antiparaleli* (opuși) (fig. 1, *b*). De aceea ortohidrogenul

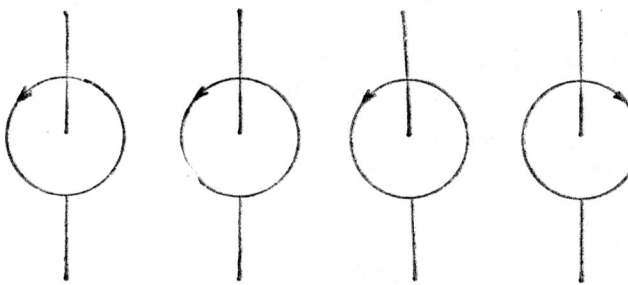


Fig. 1 Spinii nucleelor atomice la ortohidrogen (a) *și parahidrogen* (b)

se reprezintă prin formula $H\uparrow - H\uparrow$, iar parahidrogenul prin formula $H\uparrow - H\downarrow$.

Parahidrogenul pur se obține prin răcirea dihidrogenului la $-251,9°$, în prezența cărbunelui activat drept catalizator. Căldura specifică a parahidrogenului este mai mare decît cea a ortohidrogenului. La $-273,16°$ parahidrogenul este de asemenea pur, însă odată cu creșterea temperaturii pînă la cea obișnuită

proporția acestuia scade de la 100% pînă la 25% în favoarea ortohidrogenului. La temperatura obișnuită echilibrul dinamic dintre aceste forme poate fi reprezentat astfel:

$$(H\uparrow - H\uparrow) \rightleftharpoons (\uparrow H - H\downarrow)$$

La $-251{,}9°$, în prezența catalizatorului amintit, echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta.

Identitatea proprietăților chimice ale orto- și para-hidrogenului, precum și ale dihidrogenului se datorează faptului că moleculele acestuia din urmă sînt disociate în atomi înainte de reacția lor cu diverse substanțe.

Hidrogenul atomic, H↑., se obține prin intermediul suflătorului lui I. Langmuir, prin care dihidrogenul disociază termic în arcul electric dintre electrozi de wolfram: $H_2 \rightleftharpoons 2H$. Astfel se formează atomi de hidrogen, prin recombinarea cărora la suprafața unor metale temperatura crește pînă la circa 4000°. Trebuie subliniat că disociația termică de mai sus este aproape completă (98,8%) numai la 6000°. Ca și suflătorul Deville cu flacără oxihidrică, suflătorul Langmuir cu hidrogen atomic, este folosit la sudura autogenă a metalelor greu fuzibile (Mo, W, Ta etc.).

Hidrogenul atomic se combină cu halogenii la temperatura obișnuită și chiar la întuneric, dînd hidracizii respectivi, cu sulful și telurul formînd H_2S, respectiv H_2Te, cu fosforul și arsenul obținîndu-se PH_3, respectiv AsH_3, precum și cu sodiul și potasiul formîndu-se NaH, respectiv KH.

Hidrogenul în stare născîndă (statu nascendi) se obține, de regulă, prin acțiunea unor acizi ca acidul clorhidric asupra unor metale ca zincul, hidrogenul degajîndu-se chiar în soluția unde trebuie efectuată reducerea. De exemplu, la introducerea a 2—3 granule de zinc într-o eprubetă în care există o soluție diluată de $FeCl_3$ și puțin HCl diluat, se observă trecerea de la culoarea galbenă, caracteristică ionului

de fier (III), la culoarea verde a ionului de fier (II). Reducerea clorurii de fier (III) la clorură de fier (II) se datorește hidrogenului statu nascendi:

$$2FeCl_3 + 2HCl + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2 + 2HCl$$

Reducerea n-ar fi posibilă, dacă în soluția de clorură de fier (III) de mai sus s-ar introduce prin barbotare un curent de hidrogen dintr-un aparat K i p p sau din orice altă sursă de hidrogen, deoarece hidrogenul activ, degajat inițial, se transformă pînă la ieșirea sa din aparat în hidrogen molecular care este nereducător.

1.1.3. Proprietăți chimice. Hidrogenul se comportă ca un element electropozitiv față de elemente puternic electronegative ca halogenii, de exemplu, dînd hidracizii respectivi. Cu fluorul reacționează cu flacără nu numai la temperatura obișnuită și la întuneric:

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

ci chiar la -250° și la întuneric. La temperatură obișnuită și la lumină hidrogenul reacționează exploziv cu clorul printr-o reacție în lanț:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl \text{ (reacție fotochimică)}$$
$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

În absența luminii reacția cu clorul poate avea loc numai la 400°.

Cu bromul reacția are loc în jurul temperaturii de 100° la lumină și la o temperatură de peste 400° în lipsa acesteia:

$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$$

iar cu iodul numai în prezența azbestului platinat drept catalizator și în jurul temperaturii de 200°.

La temperatura obișnuită hidrogenul se combină cu oxigenul numai în cursul reacției catalizată cu

burete de platină sau la contactul amestecului celor două gaze cu o flacără:

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H = -68{,}3 \text{ kcal/mol}$$

Reacția începe abia la 180° și devine explozivă la 600—900°, temperatura flăcării atingînd circa 3000°. Hidrogenul arde prin aprindere, dar nu întreține arderea.

Combinarea cu sulful și selenul are loc deasupra temperaturii de 250°:

$$H_2 + S = H_2S$$

$$H_2 + Se = H_2Se$$

cu telurul peste 400°:

$$H_2 + Te = H_2Te$$

cu azotul în jur de 500° și 1000 *atm* în prezența unui catalizator:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

cu carbonul, prin producerea unui arc voltaic între electrozi de cărbune într-o atmosferă de hidrogen (M. Berthelot):

$$2C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2$$

și cu cărbunele de zahăr la 1200°:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

Numai oxizii a căror căldură de formare este mai mică decît a apei pot fi reduși de hidrogenul molecular:

$$H_2 + CuO = Cu + H_2O$$

$$H_2 + HgO = Hg + H_2O$$

Hidruri. Combinațiile binare ale hidrogenului cu diferite elemente se numesc hidruri și sînt de trei feluri: *ionice*, *moleculare* și *interstițiale* (de inserție).

a) Hidruri ionice. Cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și cu lantanidele hidrogenul formează substanțe solide ca $M^{I}H$, $M^{II}H_2$ și $M^{III}H_3$, numite hidruri ionice, care sînt complet hidrolizate:

$$M^{I}H + H_2O \rightleftarrows M^{I}OH + H_2$$

$$M^{II}H_2 + 2H_2O \rightleftarrows M^{II}(OH)_2 + 2H_2$$

$$M^{III}H_3 + 3H_2O \rightleftarrows M^{III}(OH)_3 + 3H_2$$

Deoarece în hidrurile ionice hidrogenul există sub formă de anioni H^-, la electroliza acestora în stare topită, anionii se descarcă la anod, astfel încît gazul se degajă la acest electrod.

Cu ajutorul razelor X s-a putut dovedi că hidrurile metalelor alcaline cristalizează în sistemul cubic, iar cele ale metalelor alcalino-pămîntoase în sistemul rombic. Stabilitatea hidrurilor ionice este o proprietate periodică, scăzînd ca și electropozitivitatea în grupe de sus în jos și în perioade de la stînga spre dreapta.

b) Hidruri moleculare. Hidrurile elementelor din grupele III*a*—VII*a* sînt moleculare și, la dizolvarea lor în apă, se comportă fie ca acizi, fie ca baze. Hidrurile elementelor situate în grupele IV*a*—VII*a* corespund formulei generale MH_{8-n} (în care n reprezintă numărul grupelor IV—VII). Toate hidrurile din acest grup sînt volatile.

Unele hidruri moleculare ca $(BeH_2)_n$, $(MgH_2)_n$, $(AlH_3)_n$ și $(InH_3)_n$ sînt *polimerizate*, iar altele ca $(BH_3)_2$ și $(GaH_3)_2$ sînt *dimerizate*. Există și hidruri moleculare cu caracter tipic *covalent* ca $(BH_3)_2$, CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3, H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, PoH_2 și hidracizii halogenilor HX.

c) Hidruri interstițiale. Astfel de hidruri se formează la interacțiunea hidrogenului cu lantanidele și cu metalele platinice. Metalul respectiv, în stare fin divizată, este mai întîi degazat la cald, în vid și introdus apoi într-o atmosferă de hidrogen, unde este lăsat să se răcească pînă la temperatura obiș-

nuită. Hidrogenul difuzează în timpul răcirii în cristalele metalului fin divizat. Astfel se formează un aliaj, în care hidrogenul și metalul sînt repartizați *statistic* în rețeaua cristalină, electronii atomilor de hidrogen ocupînd locurile goale din benzile de energie ale metalului.

Volumul de hidrogen fixat în interstițiile rețelelor cristaline ale metalelor este, de regulă, foarte mare. De exemplu, volumul hidrogenului absorbit de paladiu întrece de o mie de ori volumul acestuia.

Hidrurile interstițiale au caracter reducător. De exemplu, hidrura de paladiu reduce diclorura mercurică la mercur metalic.

1.1.4. Întrebuințările hidrogenului. Hidrogenul este utilizat la sinteza amoniacului, a acidului clorhidric și a unor benzine prin acțiunea lui asupra cărbunilor și gudroanelor la temperaturi înalte. Servește, de asemenea, la solidificarea prin hidrogenare a uleiurilor vegetale. Prin arderea hidrogenului în oxigen rezultă flacăra oxihidrică, iar prin suflarea unui curent de hidrogen gazos în arcul voltaic dintre electrozi de wolfram (suflătorul lui I. Langmuir) se obțin temperaturi de 3000°, respectiv 4000°, necesare în sudura autogenă a metalelor greu fuzibile. În viitorul apropiat hidrogenul va deveni combustibilul preferat, deoarece, în raport cu benzina, este mai ieftin, are un randament aproape de trei ori mai mare (29000 cal/*g* față de benzină care dă 11500 cal/*g*) și ceea ce este esențial, produsul său de ardere fiind apa, poluarea aerului este exclusă. Prin urmare, în viitorul apropiat vehiculele cu hidrogen lichid nu vor mai contribui la poluarea atmosferei și vor fi mai ieftine în exploatare decît cele cu combustibil obișnuit.

1.1.5. Izotopii hidrogenului. Principalii izotopi ai hidrogenului sînt: *protiul*, $^{1}_{1}H$, *deuteriul*, $^{2}_{1}H$ sau $^{2}_{1}D$ și *tritiul*, $^{3}_{1}H$ sau $^{3}_{1}T$.

1.1.5.1. Deuteriul. Se află în dihidrogen împreună cu protiul în raportul 1:6000, adică din 6001 atomi de hidrogen 6000 sînt de protiu și unul de deuteriu.

Denumirea corectă a deuteriului molecular D_2 este *dideuteriu*.

Electrolizîndu-se o tonă de dihidrură de oxigen, acidulată sau alcalinizată, se obțin 10 *ml* de *dideuterură de oxigen* (apă grea) aproape pură (99,99%). Prin electroliza acesteia se obține la catod *dideuteriul*, alcătuit din două forme alotrope reversibile: *ortodeuteriul* $\rightleftarrows$ *paradeuteriul*.

În timp ce ortohidrogenul, fiind mai puțin stabil decît parahidrogenul, se transformă în acesta din urmă, pe măsură ce temperatura scade, transformarea fiind completă la $-273{,}16°$, ortodeuteriul fiind mai stabil decît paradeuteriul, situația se inversează: paradeuteriul se transformă în ortodeuteriu odată cu scăderea temperaturii, la $-273{,}16°$ existînd numai acesta din urmă. La creșterea temperaturii pînă la $-133{,}16°$, proporția ortodeuteriului scade de la 100% la 33%, rămînînd constantă. Echilibrul dinamic al celor două forme alotrope la $-133{,}16°$ s-ar putea reprezenta astfel:

$$(D\uparrow - D\uparrow) \rightleftarrows (D\uparrow - D\downarrow)$$

Deuteriul atomic, $D\uparrow$., se obține prin acțiunea descărcărilor electrice asupra dideuteriului.

Dideuteriul reacționează cu hidrogenul în prezența unor catalizatori (Ni, Pb etc.), dînd *hidrură de deuteriu*:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

Reacția dideuteriului cu clorul sau cu bromul este mai lentă decît cea a dihidrogenului, formîndu-se *clorură de deuteriu*:

$$Cl + D_2 = DCl + D$$

respectiv *bromură de deuteriu*:

$$Br + D_2 = DBr + D$$

Dideuteriul reacționează cu oxid de carbon la 27°, în prezența nichelului drept catalizator și cu dioxidul

de carbon la 310°, dînd *tetradeuterură de carbon* și apă grea:

$$CO + 3D_2 = CD_4 + D_2O$$
$$CO_2 + 4D_2 = CD_4 + 2D_2O$$

1.1.5.1.1. Compuși ai deuteriului. Dideuterura de oxigen, amintită mai sus, se află în proporție de 1,6 *g* la 10000 *g* apă. Este o substanță lichidă (*p.f.* 101,4°; *p.t.* 3,8°; densitatea la 20° 1,1059; temperatura densității maxime 11,6°; produsul ionic la 25° $0,2 \cdot 10^{-14}$ și constanta dielectrică (ε)78.). Este toxică pentru viețuitoare și se utilizează în tehnica reacțiilor nucleare.

Deuteroxidul de litiu, LiOD, se obține în reacția:

$$LiH + D_2O = LiOD + HD$$

Hidro-deuterura de oxigen, HOD, rezultă în cursul reacției:

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HOD + H_2$$

fiind o substanță lichidă (*p.f.*: 101,8° și *p.t.*: 2,2°).

Dideuterura de sulf, D_2S, se obține din trisulfură dialuminică, anhidră și apă grea:

$$Al_2S_3 + 3D_2O = Al_2O_3 + 3D_2S$$

Trideuterura de azot, ND_3, se formează în reacția:

$$3D_2O + Mg_3N_2 = 2ND_3 + 3MgO$$

Clorura de tetradeuteriu-azot, ND_4Cl, rezultă din clorură de deuteriu și trideuterură de azot:

$$DCl + ND_3 = ND_4Cl$$

Percloratul de deuteriu, $DClO_4$, se obține în reacția acidului percloric cu apa grea:

$$HClO_4 + D_2O = DClO_4 + HOD$$

Sulfatul de dideuteriu, D_2SO_4, rezultă în reacțiile:

$$D_2O + SO_3 = D_2SO_4$$
$$2D_2O + SO_2Cl_2 = D_2SO_4 + 2DCl$$

1.1.5.2. Tritiul. Este singurul izotop radioactiv dintre izotopii naturali ai hidrogenului, formîndu-se în reacția nucleară:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}T$$

Proporția sa față de protiu este de $1:10^{-17}$.

Se obține, bombardîndu-se cu deuteroni *ditritura de oxigen*, T_2O, la $-196°$ sau în reacția:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n = ^{3}_{1}T + ^{4}_{2}He$$

Perioada de dezintegrare a tritiului este de 31 ani.

Tritiul molecular *(ditritiul)* este format din două forme alotrope: *orto-* și *paratritiu*, proporția primei forme crescînd cu temperatura.

Principalii compuși ai tritiului sînt: *tritura de hidrogen*, HT, *hidroxidul de tritiu*, HOT, *ditritura de oxigen*, T_2O și *tritura de litiu*, LiT.

Datorită radioactivității lui tritiul servește ca trasor în cercetarea unor mecanisme de reacție.

1.2. Heliul. Dintre gazele monoatomice heliul este singurul care are doi electroni cuplați în stratul exterior:

$$\boxed{1s^2}$$

Există în stare ionizată în *cromosfera solară*, unde a fost descoperit prin analiză spectrală, precum și în plasma stelară, provenind din hidrogen prin fuziune nucleară. Se află în aerul atmosferic în proporție de 0,000046%, în gazele naturale combustibile în proporție de 1%, în mineralele radioactive *cleveita* (W. Ramsay, 1895), *monazita*, *thorianita* etc., ca rezultat al transformării particulelor α emise în atomi de heliu ($^{4}_{2}He^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow ^{4}_{2}He$).

Heliul se separă din gazele naturale combustibile (S.U.A.) cu ajutorul cărbunelui activ răcit cu aer lichid, precum și din mineralele radioactive, amintite mai sus. În timp ce metanul și azotul din gazele naturale combustibile sînt absorbite de cărbune, hidrogenul

și heliul rămîn ca atare. Heliul este izolat apoi de hidrogen prin combinarea acestuia cu oxigenul:

$$He + H_2 + 1/2\ O_2 = He + H_2O$$

Heliul, gazos la temperatura obișnuită, este incolor, inodor și insipid. La presiunea normală fierbe la $-268{,}44°$. Punctul său de topire nu s-a determinat încă. De la heliu se cunosc izotopii ^3_2He, ^4_2He și ^5_2He, dintre care primii sînt naturali și ultimul artificial. Abundența izotopului ^4_2He este aproape 100%, a izotopului ^3_2He este $1{,}3 \cdot 10^{-4}$, iar a ultimului este practic nulă, deoarece fiind radioactiv, perioada sa de dezintegrare este de 0,82 *s*.

Heliul a fost lichefiat de H. K a m e r l i n g-O n n e s în laboratorul criogenic de la Leyda în 1908. V. H. K e e s o m a solidificat în 1926 heliul lichid prin comprimarea lui la 25,3 *atm* la temperatura de $-272{,}03°$ și la 126 *atm* la temperatura de $-268{,}9°$.

Heliul solid este cristalizat în rețea hexagonală, compactă, este incolor și transparent. Recent s-a propus ca heliul să fie denumit *helion*.

Heliul gazos difuzează prin sticlă, cuarț și prin unele aliaje la temperaturi înalte. Avînd electroni cuplați, este diamagnetic ca și celelalte gaze monoatomice.

Heliul fiind neinflamabil și avînd 92% din forța ascensională a hidrogenului, este utilizat la umplerea baloanelor meteorologice și militare. Amestecat cu oxigenul formează *aerul de heliu*, folosit în aparatele autonome ale scafandrilor în locul aerului, evitîndu-se astfel apariția unui sindrom al capilarelor, numit *boala scafandrilor*. Aerul de heliu este utilizat, de asemenea, în tratamentul unor alergii respiratorii.

Probleme

1. Un gram de calciu reacționînd cu apa, să se calculeze volumul hidrogenului degajat în condiții normale și masa hidroxidului de calciu format.

Rezolvare.

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$
$$40\ g \qquad 58\ g \qquad 22{,}4\ l$$
$$40\ g\ Ca \ldots\ldots 22{,}4\ l\ H_2$$
$$1\ g\ \text{„} \ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{22{,}4}{40} = 0{,}56\ l\ H_2$$

$$40\ g\ Ca \ldots\ldots 58\ g\ Ca(OH)_2$$
$$1\ \text{„}\ \text{„} \ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{58}{40} = 1{,}45\ g\ Ca(OH)_2$$

2. Acționînd acid clorhidric diluat în exces asupra a 25 *g* zinc, să se calculeze volumul hidrogenului degajat în condiții normale și masa diclorurii de zinc rezultată.

Rezolvare.

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$65\ g \qquad 136\ g \qquad 22{,}4\ l$$
$$65\ g\ Zn \ldots\ldots 22{,}4\ l\ H_2$$
$$25\ \text{„}\ \text{„} \ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{25 \cdot 22{,}4}{65} = 8{,}61\ l\ H_2$$

$$65\ g\ Zn \ldots\ldots 136\ g\ ZnCl_2$$
$$25\ \text{„}\ \text{„} \ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{25 \cdot 136}{65} = 52{,}30\ g\ ZnCl_2$$

3. Trecîndu-se 50 m^3 metan, măsurați la 0° și 1 *atm* printr-un tub de oțel la 900°, să se calculeze volumul hidrogenului format la descompunerea completă a metanului și masa negrului de fum obținută.

Rezolvare.

$$CH_4 = C + 2H_2$$
$$22{,}4\ l \quad 12\ g + 2 \cdot 22{,}4\ l$$
$$22{,}4\ l\ CH_4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2 \cdot 22{,}4\ l\ H_2$$
$$50\,000\ \text{„ „} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x \quad \text{„ „}$$

de unde $$x = \frac{50\,000 \cdot 2 \cdot 22{,}4}{22{,}4} = 100 m^3\ H_2$$

$$22{,}4\ l\ CH_4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 12\ g\ C$$
$$50\,000\ \text{„ „} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„ „}$$

de unde $$x = \frac{50\,000 \cdot 12}{22{,}4} = 26{,}786\ kg$$ negru de fum.

Capitolul 2

GRUPA VIII*a*

Gazele monoatomice, neonul, argonul, kriptonul, xenonul și radonul sînt situate în grupa VIII*a* a sistemului periodic. Numele lor provin de la cuvintele grecești *neos*, nou, *an* + *ergon*, fără + acțiune, adică inactiv, *kriptos*, ascuns, *xenos*, străin, cu excepția numelui radonului care derivă de la latinescul *radius*, rază.

Se află în aerul atmosferic în următoarele procente în volume: 0,00161 (Ne), 0,93270 (Ar), 0,00011 (Kr) și 0,0001 (Xe). Prin urmare conținutul total al aerului atmosferic în gaze monoatomice este de circa 1%.

Pînă în mai 1962 astfel de gaze erau denumite inerte sau zerovalente, deoarece dubletul heliului și octetul celorlalte sînt configurațiile electronice cele mai stabile.

J. W. R a y l e i g h a observat în 1894 că un litru de azot, izolat din aer, cîntărește 1,257 *g*, în timp ce același volum de azot, obținut prin descompunerea termică a NH_4NO_2, cîntărește 1,251 *g*. Datorită diferenței de masă (0,006 *g*), la cea de a treia zecimală, s-a presupus că în azotul atmosferic trebuie să existe o substanță nouă. Ipoteza a fost confirmată prin trecerea azotului izolat din aer peste magneziu incandescent, obținîndu-se cu urmele de oxigen MgO și cu azotul Mg_3N_2, iar gazul inactiv, rămas, a fost denumit „argon" de W. R a m s a y. Această descoperire este cunoscută sub numele de „triumful zecimalei a treia".

Ulterior s-a dovedit că „argonul" astfel izolat era, de fapt, un amestec de argon, neon, kripton și xenon, care au fost separate tot de W. R a m s a y în 1897 prin distilarea fracționată a aerului lichid. De aceea grupa VIII *a* se numește și grupa R a m s a y.

Argonul, kriptonul și xenonul dau cu apa, la temperaturi joase și presiuni înalte, *cristalohidrați*, numiți

clatrați (de la latinescul *clatratus*, închis), în care atomii gazelor respective sînt incluși în interstițiile determinate de moleculele de apă, asociate între ele, prin legături de hidrogen.

Cercetătorul englez N. Bartlett a preparat în mai 1962 *hexafluoroplatinatul de xenon*:

$$Xe + PtF_6 = Xe[PtF_6]$$

Preparîndu-se ulterior și alți compuși ai gazelor monoatomice, R. M. Noyes a considerat că denumirea de gaze inerte este necorespunzătoare, propunînd în schimb numele de *gaze aerogene*. Alți autori preferă denumirea de „gaze rare" care este însă perimată, deoarece heliul este foarte răspîndit în natură și argonul reprezintă 0,93% din volumul aerului atmosferic. De aceea este preferabilă denumirea mai generală de *gaze monoatomice*.

Xenonul și kriptonul dau compuși cu fluorul în anumite condiții experimentale. De exemplu, prin încălzirea la 400° a unui amestec de xenon și fluor rezultă *tetrafluorură de xenon*, XeF_4. În mod similar s-au obținut *difluorură de xenon*, XeF_2 și *hexafluorură de xenon*, XeF_6.

Kriptonul se combină cu fluorul la temperatura aerului lichid, sub acțiunea descărcărilor electrice neluminoase, obținîndu-se *tetrafluorură de kripton*, KrF_4. De la xenon s-au mai obținut: *octafluorură de xenon*, XeF_8, *oxitetrafluorură*, $XeOF_4$, *acid xenic*, $Xe(OH)_6$, *trioxid*, XeO_3, *tetroxid*, XeO_4, iar de la kripton: *difluorură*, KrF_2, *acid kriptic*, $KrO_3 \cdot xH_2O$ și *kriptat de bariu*, $BaKrO_4$.

Argonul și kriptonul se utilizează în locul azotului la umplerea becurilor electrice. În tuburi de sticlă, la presiuni joase, gazele monoatomice, fie singure, fie amestecate între ele cu vapori de mercur, sub acțiunea descărcărilor electrice, emit radiații luminoase de culori diferite, utilizate la reclame luminoase.

Neonul se folosește la realizarea *laserului cu gaz*, iar argonul la *sudura cu arc voltaic* a unor metale și aliaje speciale.

Fluorurile xenonului sînt utilizate ca agenți de flourare în locul fluorului și oxizii xenonului ca oxidanți puternici.

Radonul rezultă prin dezintegrarea α radioactivă a radiului:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} - ^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow ^{222}_{86}\mathrm{Rn}$$

și este el însuși radioactiv, avînd perioada τ de dezintegrare de 3,85 zile.

Capitolul 3

GRUPA VII*a*

Elementele fluor, clor, brom, iod și astatin se numesc *halogeni*[1] (de la cuvintele grecești *hals*, sare și *gennan*, a genera) însemnînd *generatori de săruri*, deoarece dau săruri cu majoritatea metalelor. De aceea grupa VII*a* din sistemul periodic în care sînt incluse, se mai numește grupa halogenilor.

Numele halogenilor provin, de asemenea, de la cuvintele grecești *chloros*, verde, *bromos*, urît mirositor, *ioeides*, violet și *astatos*, instabil, iar numele fluorului derivă de la latinescul *fluĕre*, a curge, deoarece *fluorina*, CaF_2, se utilizează ca *fondant* în anumite procedee metalurgice și ceramice.

Clorul a fost descoperit de C. W. Scheele (1774), iodul de B. Courtois (1811), bromul de A. J. Balard (1825), fluorul de H. Moissan (1886) și astatinul de E. Segré (1940).

Halogenii se află în natură numai sub formă de compuși stabili, cu excepția *sulfurii de astatin* At_2S și a *astatinurii de argint* AgAt care sînt instabile din cauza radioactivității halogenului respectiv.

Fluorul formează 0,08% din masa scoarței terestre, principalii lui compuși fiind fluorina, amintită anterior, *criolita*, $Na_3[AlF_6]$ și *apatita*, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot (F, Cl)_2$.

Clorul reprezintă 0,20% din masa scoarței terestre, aflîndu-se sub formă de *acid clorhidric*, HCl și *cloruri*. HCl se află în emanațiile vulcanice și în sucul gastric, iar clorurile în scoarța terestră: *sarca gemă*, NaCl, *silvina*, KCl, *silvinita*, NaCl. KCl, *carnalita*, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, *bromcarnalita*, $MgCl_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$, *kerargirită*, AgCl etc.

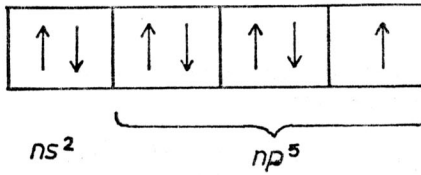
---

[1] Rabega C., *Familia halogenilor*, Editura științifică, București, 1967.

Bromul alcătuiește $3 \cdot 10^{-5}$% din masa scoarței terestre, compușii lui principali fiind *bromurile*: *de sodiu*, NaBr, *de potasiu*, KBr, *de magneziu*, $MgBr_2$. Ca bromuri se află, de asemenea, în proporție de 0,5 *g / l* în *apele de sondă*.

Sub formă de *ioduri* se află în litosferă, formînd $4 \cdot 10^{-6}$ % din masa acesteia și în apa mărilor și oceanelor în proporție de 2—3 mg / l). Se mai află ca *iodură de potasiu* KI în cenușa unor plante marine în proporție de 0,4% și ca *iodat de sodiu* $NaIO_3$ în *salpetrul de Chile*. Se află, de asemenea, ca ioduri în apele de sondă și în apele minerale iodurate, precum și în glanda tiroidă, în compoziția hormonilor tiroidieni.

Atomii halogenilor au în stratul electronic exterior cîte 7 electroni repartizați astfel:



în care *n* este numărul cuantic principal. De exemplu, pentru fluor, $n = 2$ (stratul *L*), pentru clor, $n = 3$ (stratul M) ș.a.m.d. Halogenii se aseamănă între ei prin tendința de a primi cîte un electron pentru completarea octetului electronic și se deosebesc prin numerele lor atomice (*Z*), adică prin numărul electronilor din straturi, egal cu cel al protonilor din nucleele atomice respective, prin numărul acestor straturi, egal cu cel al perioadelor din care fac parte, cît și prin masele lor atomice (*A*).

3.1. Fluorul. Electrolizîndu-se *hidrofluorură de potasiu*, KHF_2, în stare topită, se obține fluorul sub forma unui gaz galben-verzui-deschis, mai dens decît aerul ($d = 1{,}3$), cu miros iritant, care se lichefiază la —187° și se solidifică la —223°. Fiind cel mai electronegativ dintre elemente, dă cu hidrogenul *acid fluorhidric*, HF, chiar la —250° și la întuneric:

$$H_2 + F_2 = 2\,HF$$

și cu metalele alcaline și alcalino-pământoase fluorurile respective la temperatura obișnuită.

Cuprul și nichelul reacționează cu fluorul tot la temperatură obișnuită, dînd fluorurile respective, însă numai pînă la formarea unei pelicule superficiale de fluorură care limitează atacarea în continuare a metalului, utilizîndu-se, de aceea, la confecționarea cuvelor electrolitice pentru fluor.

Fluorul se combină cu orice metal la cald și oxidează hidracizii celorlalți halogeni, HX, la halogenii respectivi:

$$2HX + F_2 = 2HF + X_2$$

oxidează amoniacul la azot:

$$2NH_3 + 3F_2 = 6HF + N_2$$

și hidrogenul sulfurat la sulf:

$$H_2S + F_2 = 2HF + S$$

3.2. Clorul. În industrie clorul se obține, de regulă, prin electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă, iar în laborator prin oxidarea acidului clorhidric:

$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$$

utilizîndu-se ca oxidant dioxid de mangan:

$$4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O$$

permanganat de potasiu:

$$16HCl + 2KMnO_4 = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

dicromat dipotasic:

$$14HCl + K_2Cr_2O_7 = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

sau clorat de potasiu:

$$HCl + KClO_3 = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$$

Clorul este un gaz galben-verzui-închis, mai dens decît aerul ($d = 2{,}45$), are un miros iritant și atacă organele respiratorii. Se lichefiază la -34° și 1 *atm*

și se solidifică la -102°. Clorul gazos este solubil în apă la temperatură obișnuită (2,3 *l* de clor la 1 *l* de apă), dînd *apa de clor*, care trebuie păstrată în sticle brune sau negre, bine închise, pentru a nu-și pierde caracterul oxidant.

Clorul este mai puțin electronegativ decît fluorul și, de aceea, mai puțin reactiv, totuși se combină cu toate elementele, exceptînd gazele monoatomice, carbonul, azotul, oxigenul și iridiul.

Astfel, cu hidrogenul se combină dînd acidul clorhidric:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

cu fosforul formează tri- și pentaclorură de fosfor:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$$

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

cu sodiul, încălzit mai întîi într-o lingură de ars și introdus în clor, reacția are loc cu flacără:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Magneziul aprins și introdus în clor își continuă arderea, dînd diclorură de magneziu, $MgCl_2$:

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2$$

În mod similar fire sau pulberi de cupru, aluminiu și staniu încălzite în prealabil și introduse în clor, formează clorura de cupru (I):

$$2Cu + Cl_2 = 2CuCl$$

triclorură de aluminiu:

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

și clorură de staniu (IV):

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

Clorul reacționează cu apa, dînd acid clorhidric și acid hipocloros:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

care, sub acțiunea luminii, se descompune în acid clordidric și oxigen:

$$2HOCl = 2HCl + O_2$$

explicîndu-se astfel caracterul oxidant pe care îl are apa de clor proaspătă.

Clorul oxidează HBr și HI la Br_2, respectiv I_2:

$$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$$

$$2HI + Cl_2 = 2HCl + I_2$$

și deplasează ceilalți halogeni mai puțin electronegativi decît el din halogenurile lor:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

Oxidează H_2S la S:

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

și NH_3 la NCl_3, dacă oxidarea are loc în mediu anhidru:

$$NH_3 + 3Cl_2 = NCl_3 + 3HCl$$

iar cînd reacția se desfășoară în mediu apos, NH_3 în exces este oxidat la azot:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

și în acest caz HCl se combină cu NH_3 neintrat în reacție:

$$6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$

Metalele alcaline (M^I) se aprind spontan în clor umed și ard, dînd clorurile respective:

$$2M^I + Cl_2 = 2M^ICl$$

Cuprul, staniul și fierul, în stare fin divizată, se aprind spontan și ard în clor, dînd cloruri, în care metalele respective sînt oxidate la treapta superioară de valență:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Clorul reacționează cu soluția diluată a unui hidroxid alcalin, de exemplu, cu NaOH, dînd un amestec de NaClO și NaCl:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$$

iar cu soluția sa concentrată rezultă un amestec de $NaClO_3$ și NaCl:

$$3Cl_2 + 6NaOH = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

Clorul se combină cu CO, în prezența luminii, formîndu-se *diclorură de carbonil*, numită, de aceea, *fosgen* (de la cuvintele grecești *fos*, lumină și *gennan*, a genera):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Cu SO_2 se combină, obținîndu-se diclorură de sulfuril:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Clorul oxidează soluția de SO_2 la H_2SO_4:

$$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl$$

și soluția de acid arsenos H_3AsO_3 la acid arsenic H_3AsO_4:

$$H_3AsO_3 + H_2O + Cl_2 = H_3AsO_4 + 2HCl$$

Apa de clor oxidează soluția de $FeCl_2$ la $FeCl_3$:

$$2FeCl_2 + 2HCl + 1/2\ O_2 = 2FeCl_3 + H_2O$$

O hîrtie de filtru, îmbibată în esență de terebentină și introdusă în clor, se aprinde spontan și arde cu mult fum:

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl$$

Clorul are o acțiune nocivă mai ales asupra plămînilor, mărind permeabilitatea membranei acestora pentru apă și determinînd astfel formarea *edemului pulmonar*, adică invadarea apei din plasma sanghină în alveolele pulmonare. De aceea acest gaz a fost uti-

lizat pentru prima dată în scopuri agresive la 22 aprilie 1915, în cadrul primului război mondial, pe frontul franco-german. Pentru evitarea gazării respirația se efectua prin intermediul unor tampoane de bumbac, îmbibate inițial cu uree și apoi cu tiosulfat de sodiu (anticlor) care neutralizează acțiunea nocivă a clorului:

$$Cl_2 + CO(NH_2)_2 \xrightarrow{3/20_2} 2Cl^- + CO_2 + N_2 + 2H_2O$$

$$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl.$$

Ulterior s-a utilizat în același scop *masca de protecție*. În primul război mondial s-au utilizat în scopuri agresive și alți derivați ai clorului ca *fosgenul*, *difosgenul*, *cloropicrina*, *iperita* etc.

Clorul este utilizat în *petrochimie* la rafinarea petrolului și a acizilor grași, în diverse sinteze, la clorurarea unor hidrocarburi, la fabricarea unor medicamente și *pesticide* (insecto-fungicide) *clorurate* ca *hexaclorciclohexanul* (H.C.H.), *diclordifeniltricloretanul* (D.D.T.) etc.

Cu ajutorul clorului, numit în mod corect *diclor*, se obțin și unele substanțe anorganice ca acidul clorhidric, hipocloriții, clorura de var, dioxidul de clor, cloratii etc.

3.3. Bromul. Se obține din bromuri prin acțiunea clorului:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

Este singurul nemetal lichid la temperatura obișnuită. Acest lichid roșu-brun emite vapori nocivi cu miros neplăcut. Fierbe la 58,75° și se topește la −7,2°. În stare lichidă se dizolvă în apă la temperatura obișnuită pînă la 3,5%, obținîndu-se *apa de brom*, al cărei caracter oxidant poate fi menținut numai prin păstrare în sticle brune sau negre, bine închise. Bromul se dizolvă ușor în CS_2 sau în $CHCl_3$.

Cristalizează în sistemul rombic, fiind izomorf cu clorul și iodul. Cristalele de brom sînt de culoare roșie-carmin și au o formă aciculară cu reflexe metalice.

Bromul se combină cu hidrogenul numai la 150° și în prezența catalizatorilor, dînd acid bromhidric. Se combină energic cu fosforul, arsenul și stibiul, în stare pulverulentă:

$$P_4 + 6Br_2 = 4PBr_3$$

$$As_4 + 6Br_2 = 4AsBr_3$$

$$Sb_4 + 6Br_2 = 4SbBr_3$$

Oxidează H_2S la S:

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

și NH_3 la azot:

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

Oxidează sărurile de crom (III) la cromați și pe cele de mangan (II) la permanganați (în prezența $CuSO_4$ drept catalizator):

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16NaOH + 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 +$$

$$6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2MnSO_4 + 16KOH + 5Br_2 = 2KMnO_4 + 10KBr +$$

$$+ 2K_2SO_4 + 8H_2O$$

iar sărurile de fier (II) în mediu bazic la feriați:

$$2FeCl_3 + 16KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KCl +$$

$$+ 6KBr + 8H_2O$$

Oxidează energic metalele. De exemplu, oxidează aluminiul la $AlBr_3$:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

și deplasează iodul din ioduri:

$$2I^- + Br_2 = 2Br^- + I_2$$

Apa de brom oxidează $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ la Na_2SO_4, ca și apa de clor:

$$4Br_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HBr$$

Apa de brom oxidează H_2SO_3 la H_2SO_4:

$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HBr$$

și reacționează cu soluția diluată a unui hidroxid alcalin, de exemplu cu NaOH, dînd un amestec de NaBrO și NaBr:

$$Br_2 + 2NaOH = NaBrO + NaBr + H_2O$$

iar cu soluția sa concentrată, rezultă un amestec de $NaBrO_3$ și NaBr

$$3Br_2 + 6NaOH = NaBrO_3 + 5\ NaBr + 3H_2O$$

Bromul în stare de vapori irită ochii și căile respiratorii, iar cînd se află în aer într-o proporție de 0,05 mg/*l*, cel intoxicat moare în cîteva minute. Stropii de brom, căzuți pe piele, produc răni greu vindecabile, dacă nu se spală imediat locul atins cu petrol lampant, în care există hidrocarburi etilenice care adiționează halogenul respectiv la nivelul dublelor legături, anihilîndu-i-se astfel efectele.

Bromul este utilizat ca agent de bromurare și oxidare, la prepararea *eozinei* (tetrabromfluoresceină), la obținerea unor gaze lacrimogene ca bromura de benzil, $C_6H_5-CH_2Br$ etc. precum și la sinteza dibromindigoului (purpura) care era extrasă în antichitate din unele moluște *(Murex purpureus, Murex brandaris* etc.)

3.4. Iodul. Se află în alga marină numită *ceapă de mare (Laminaria stenophylla* și *Laminaria digitata)*, în carnea și uleiul unor pești marini, precum și sub formă de ioni în atmosfera de la țărmul mării. Se află, de asemenea, în glanda tiroidă, unde intră în compoziția hormonilor acestei glande endocrine.

Însoțește ca NaI clorura de sodiu și ca $NaIO_3$ salpetrul de Chile, aflîndu-se și în apele de sondă.

Acest halogen se extrage din algele amintite și din apele de sondă.

La temperatura obișnuită iodul se prezintă sub formă de cristale negre cu reflexe violete; în stare topită este brun, iar sub formă de vapori este violet. Iodul cristalizat, introdus într-un balon de sticlă care este

acoperit apoi cu un dop etanș, *sublimează* sub 46°, adică trece direct în stare de vapori care *desublimează*, adică trec de-a dreptul în cristale mici care se depun pe părțile reci ale balonului. Iodul este izomorf cu clorul și bromul în stare solidă și este diamagnetic. Se dizolvă în apă (0,34 *g/l*), în etanol (0,63 *g/l*) și în alți solvenți cu sau fără oxigen în compoziția lor.

În solvenți ce conțin oxigen în compoziția lor ca C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3—CO—CH_3$, se obțin soluții *brune*. De exemplu, soluția de iod în etanol se utilizează ca dezinfectant în medicină sub numele de *tinctură de iod*. Prin dizolvarea iodului în solvenți fără oxigen în compoziția lor ca CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6 și benzinele, rezultă soluții violete. Iodul se dizolvă, de asemenea, în soluții de KI și de HI, dînd compuși de forma $I_2 \cdot KI$, respectiv $I_2 \cdot HI$, deoarece odată cu procesul fizic al dizolvării are loc și unul chimic, prin care rezultă combinațiile amintite.

Iodul colorează în albastru soluția apoasă de amidon 1%, la temperatura obișnuită, prin formarea unui compus colorat astfel, în urma incluziunii halogenului respectiv pe granulele de amidon. Datorită labilității sale acest compus se descompune la cald și se reface la temperatura obișnuită. De aceea soluția de amidon 1% poate fi utilizată ca indicator în iodometrie (dozarea iodului).

Iodul are un singur izotop natural (127) și mai mulți izotopi radioactivi (119—126) și (128—139). Are densitatea 4,95 la 18°, se topește în jur de 114°, mărindu-și volumul prin topire. La 25° constanta sa dielectrică este egală cu 10,4.

Avînd șapte electroni în stratul exterior, conform regulii octetului, are covalența unu și electrovalența minus unu. Fiind mai puțin electronegativ decît halogenii precedenți, este mai puțin reactiv. De exemplu, cu hidrogenul se combină numai peste 200° și în prezența azbestului platinat drept catalizator:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

În stare de vapori se combină cu fosforul, arsenul și stibiul:

$$P_4 + 6I_2 = 4PI_3$$

$$As_4 + 6I_2 = 4AsI_3$$

$$Sb_4 + 6I_2 = 4SbI_3$$

iar în stare fin divizată se combină cu zincul și aluminiul:

$$Zn + I_2 = ZnI_2$$

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$$

Solubilitatea iodului în apă fiind mică, după cum s-a amintit mai sus, nu se poate vorbi despre o *apă de iod*, astfel cum se vorbește despre apa de clor sau cea de brom. Totuși soluția apoasă a iodului are un caracter oxidant, deoarece odată cu dizolvarea iodului are loc și hidroliza acestuia:

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$$

Soluția apoasă a iodului oxidează H_2S la S:

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

și, de aceea, se folosește la dozarea hidrogenului sulfurat din apele sulfuroase.

Soluția apoasă a iodului oxidează, de asemenea, SO_2 la H_2SO_4:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HI$$

sulfiților la sulfați:

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HI$$

și arseniților la arseniați:

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_3AsO_4 + 2HI$$

Iodul se dozează cu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$: într-un pahar de titrare în care se află o soluție apoasă de iod, se adaugă 1—2 picături dintr-o soluție de amidon 1%.

Soluția se colorează în albastru. Dacă în această soluție se toarnă dintr-o biuretă picătură cu picătură dintr-o soluție de tiosulfat de sodiu de normalitate echivalentă, soluția se decolorează brusc la punctul de echivalență. Reacția tiosulfatului de sodiu cu iodul din paharul de titrare se reprezintă astfel:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Oxidarea tiosulfatului la tetrationat pe seama iodului (care este redus la iodură) fiind cantitativă, reprezintă reacția de bază a *iodometriei*.

3.5. Compușii principali ai halogenilor

3.5.1. Hidracizii halogenilor. Au formula HX și sînt gaze incolore, cu miros înțepător, care se lichefiază și se solidifică prin răcire. Prin dizolvarea lor în apă are loc ionizarea lor completă:

$$XH + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + X^-$$

exceptîndu-se acidul fluorhidric, slab disociat electrolitic, din cauza legăturilor de hidrogen dintre moleculele sale.

3.5.1.1. Acidul fluorhidric. Se află ca atare în fumerolele vulcanilor și este foarte răspîndit în litosferă sub formă de criolită, $Na_3[AlF_6]$ și fluorină, CaF_2. Se află, de asemenea, ca fluoroaluminați, fluorocarbonați, fluorofosfați, fluoroarsenați, fluorovanadați, fluorosulfați.

În industrie se obține, încălzindu-se la 200°—300° fluorina cu acid sulfuric în retorte de platină, argint sau fontă:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$$

rezultînd o soluție cu concentrația de peste 70% datorită apei din acidul sulfuric utilizat, în care se mai află ca impurități *acid hexafluorosilicic*, $H_2[SiF_6]$, SO_2, Fe, Pb, As și H_2S.

HF anhidru se obține prin descompunerea termică a difluorurii de potasiu și hidrogen KHF_2:

$$KHF_2 = HF + KF$$

Acidul fluorhidric se păstrează lichefiat în cilindri de oțel, cupru, nichel și alte aliaje, precum și în sticle de parafină și de gutapercă.

Fierbe la 19,5°, devenind gazos, iar sub această temperatură este un lichid foarte avid de apă și, de aceea, fumegă în aer. În stare lichidă și anhidră este polimerizat. HF la 19,5° este *trimerizat* $(HF)_3$, depolimerizarea progresează odată cu creșterea temperaturii, iar la 90° are formula simplă HF. Acidul fluorhidric se topește la —83°. Prin coborîrea temperaturii sau mărirea presiunii gradul de polimerizare $n = 6$:

$$n\text{HF} \rightleftharpoons (\text{HF})_n$$

HF gazos sau în soluție atacă sticla, utilizîndu-se la gravarea acesteia:

$$CaSiO_3 + 6HF = CaF_2 + SiF_4 + 3H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF = H[SiF_6]$$

Obiectul de sticlă care urmează să fie gravat este acoperit cu parafină, se scrie sau se desenează cu un cui și apoi este supus acțiunii acidului fluorhidric. HF anhidru nu atacă Fe și Ni, în timp ce soluția sa atacă majoritatea metalelor, exceptîndu-se Ag, Au și Pt.

Acidul azotic se comportă ca bază în HF:

$$HONO_2 + HF = [(HO)_2\ NO]^+ + F^-$$

iar acidul percloric este *amfiprotic*:

$$HClO_4 + HF = [H_2ClO_4]^+ + F^-$$

$$HClO_4 + HF = [H_2F]^+ + [ClO_4]^-$$

Acidul fluorhidric este foarte nociv, atacînd pielea și mucoasele și producînd căderea unghiilor și dinților. Acționează toxic asupra protoplasmei celulare, determinînd depunerea calciului sanghin sub formă de *osteofite* („ciocuri de papagal") în cadrul artrozelor și spondilozelor. Celor intoxicați cu acest acid li se administrează o soluție de $CaCl_2$ 2% ca prim antidot.

3.5.1.2. Acidul clorhidric. Se află liber în emanațiile vulcanice și în concentrație mică (0,3%) în sucul gastric, unde activează *pepsina*. Se obține prin metoda lui J. R. Glauber (1648):

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

HCl pur se obține prin arderea hidrogenului în clor:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Această reacție, puternic exotermă, este inițiată de lumină și catalizată de apă. Amestecul de hidrogen și clor umed explodează la 250°.

Gazele necesare, hidrogenul și clorul, sînt obținute prin electroliza soluției de NaCl.

În figura 2 este reprezentată instalația pentru obținerea acidului clorhidric prin sinteză totală.

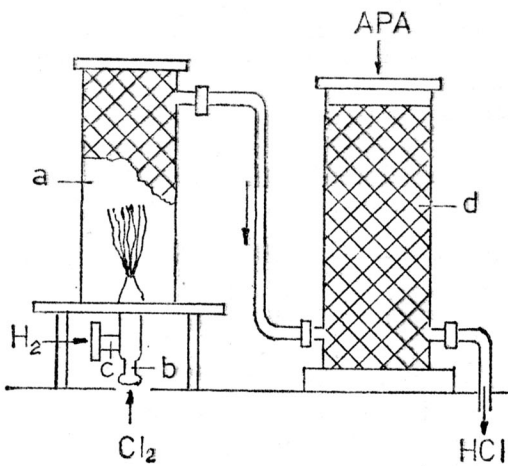


Fig. 2 Reprezentare schematică a instalației pentru obținerea acidului clorhidric prin sinteză totală:
a — *cuptor pentru arderea hidrogenului în clor*; b — *conductă pentru introducerea clorului în cuptor*; c — *conductă pentru introducerea hidrogenului în cuptor*; d — *coloană de absorbție.*

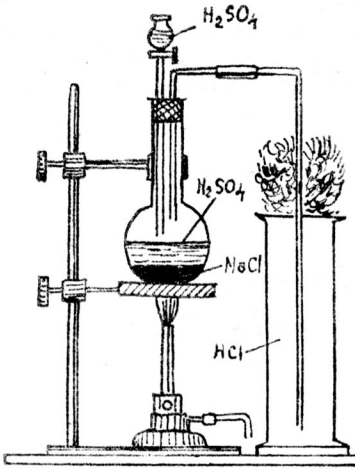


Fig. 3 Obținerea acidului clorhidric în laborator.

În laborator acidul clorhidric se obține din NaCl și H_2SO_4 (fig. 3).

Acidul clorhidric este mai dens decît aerul ($d_{\text{H Cl}} = 1{,}262$). Se lichefiază și se solidifică prin răcire. Fierbe la $-83{,}7°$ și se topește la $-112°$. Este foarte solubil în apă: un litru de apă dizolvă la $0°$ 500 l HCl cu degajare de căldură. Solubilitatea acestui acid în apă poate fi dovedită cu dispozitivul reprezentat în figura 4.

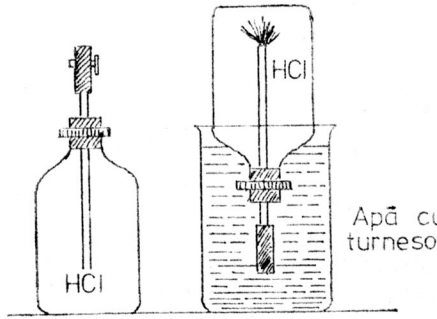


Fig. 4 Solubilitatea acidului clorhidric în apă.

Datorită solubilității sale în apa existentă în aer sub formă de vapori, HCl fumegă în aer. HCl gazos sau în stare lichidă anhidră nu conduce curentul electric, deoarece legătura H — Cl este covalentă polară. Această legătură devine ionică numai în prezența apei:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + Cl^-$$

Acidul clorhidric reacționează cu oxigenul la 250°:

$$4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

în prezența unor catalizatori ca Al_2O_3, Cr_2O_3, $CuCl_2$ sau amestecul $UO_2(NO_3)_2 - Th(NO_3)_4$.

Acidul clorhidric fiind un acid tare, înlocuiește acizii mai slabi decît el din sărurile lor cu formare de cloruri. De exemplu, înlocuiește acidul sulfhidric din sulfuri și acidul carbonic din carbonați:

$$FeS + 2\ HCl = FeCl_2 + H_2S$$

$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

Acidul clorhidric reacționează cu oxizi ai metalelor ca oxidul de calciu, CaO și oxidul de zinc, ZnO:

$$CaO + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

și se combină cu amoniacul și cu hidrogenul fosforat gazos, dînd clorură de amoniu, respectiv clorură de fosfoniu:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$PH_3 + HCl = PH_4Cl$$

3.5.1.3. Acidul bromhidric. Se obține în industrie prin sinteză totală la cald în prezența azbestului platinat sau a cărbunelui activat drept catalizator:

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2\ HBr$$

Acidul bromhidric fumegă în aer din aceleași motive, care au fost amintite la hidracidul precedent. Se lichefiază la $-6,7°$ și se solidifică la $-88°$. Acest acid reacționează cu toate metalele în afară de aur și platină, dînd bromuri. De exemplu, reacționează cu zincul:

$$Zn + 2HBr = ZnBr_2 + H_2$$

și cu aluminiul:

$$2\,Al + 6\,HBr = 2AlBr_3 + 3H_2$$

3.5.1.4. Acidul iodhidric. Se obține prin sinteză totală în prezența azbestului platinat drept catalizator:

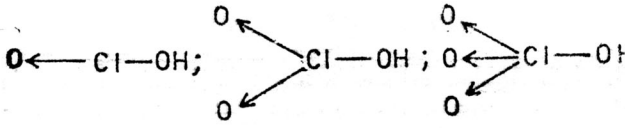
$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Acidul iodhidric fumegă în aer din aceeași cauză amintită mai sus. Este cel mai instabil dintre toți hidracizii halogenilor. Sărurile sale se numesc ioduri și dintre ele este utilizată în chimia analitică diiodura de mercur, HgI_2, care, prin tratare cu exces de iodură de potasiu, formează *tetraiodomercurat de potasiu*, $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Soluția alcalinizată a tetraiodomercuratului de potasiu se numește *reactiv* Nessler și se utilizează ca reactiv la recunoașterea amoniacului și a ionului de amoniu.

3.5.2. Oxizii și oxoacizii halogenilor. Atomii halogenilor pot forma cel mult trei legături coordinative. De exemplu, în acizii cloros (I), cloric (II) și percloric (III):



I II III

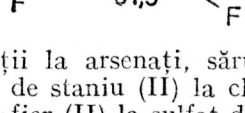
legăturile coordinative Cl → O nu se deosebesc de legătura covalentă Cl — OH, existentă în molecula fiecăruia dintre oxoacizii amintiți. Compușii în care halogenii sînt tetracoordinați au stabilitate maximă. Toți halogenii cu excepția fluorului formează oxoacizi: *hipohalogenoși*, HXO, *halogenoși*, HXO_2, *halogenici*, HXO_3 și *perhalogenici*, HXO_4.

3.5.2.1. Compușii fluorului cu oxigenul. Se cunosc compușii OF_2, O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2 care sînt considerați în mod corect ca fluoruri. Acești compuși pot fi considerați însă și ca oxizi ai fluorului: F_2O, F_2O_2, F_2O_3 și F_2O_4. Pentru a scoate în evidență faptul că acești compuși sînt în primul rînd fluoruri ale oxigenului și apoi oxizi ai fluorului, în cele ce urmează se scriu mai întîi denumirile fluorurilor și în paranteze cele ale oxizilor respectivi, utilizîndu-se un singur rînd de formule.

3.5.2.1.1. Difluorura de oxigen (monoxidul de difluor), F_2O, se obține la trecerea fluorului printr-un tub de platină într-o soluție de hidroxid de sodiu:

$$2F_2 + 2NaOH = F_2O + 2NaF + H_2O$$

Este un gaz incolor. Molecula sa este angulară, unghiul F—O—F fiind de 101,5°;



Oxidează arseniții la arsenați, sărurile cromice la cromați, clorura de staniu (II) la clorură de staniu (IV), sulfatul de fier (II) la sulfat de fier (III) etc., deoarece în contact cu apa degajă oxigen atomic:

$$F_2O + H_2O = 2\,HF + 2O$$

De aceea monoxidul de difluor servește ca oxidant pentru propulsarea rachetelor.

3.5.2.1.2. Difluorura de dioxigen (monofluorura de oxigen, dioxidul de difluor sau oxidul de fluor), F_2O_2,

se obține prin acțiunea razelor ultraviolete asupra amestecului de F_2O și O_2 lichid :

$$2\ F_2O + O_2 = 2\ F_2O_2$$

Este o substanță roșie portocalie.

S-au obținut, de asemenea, *difluorura de trioxigen* (trioxidul de difluor), F_2O_3 și *difluorura de tetroxigen* (tetroxidul de difluor), F_2O_4, mai instabil și deci mai oxidanți decît substanțele precedente.

3.5.2.2. Oxizii și oxoacizii clorului. Oxizii clorului fiind endotermi, sînt explozivi.

3.5.2.2.1. Monoxidul de diclor, Cl_2O, este un gaz galben-verzui, numit și *anhidridă hipocloroasă*, deoarece prin dizolvare în apă se formează acid hipocloros:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2\ HClO$$

Molecula monoxidului de diclor este nepolară și angulară, unghiul Cl—O—Cl fiind de circa 111°. Acest monoxid este *endoterm* și deci *exploziv* ca toți oxizii clorului:

$$Cl_2O = Cl_2 + 1/2O_2$$

Solubilitatea sa în apă este relativ mare (un volum de apă dizolvă 200 volume de monoxid). Cl_2O este foarte reactiv, aprinzîndu-se în contact cu sulful, selenul, fosforul, arsenul, stibiul și carbonul. Oxidează SO_2 la SO_3:

$$SO_2 + Cl_2O = SO_3 + Cl_2$$

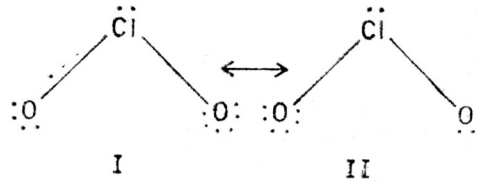
și CS_2 la diclorură de carbonil, $COCl_2$ și diclorură de tionil, $SOCl_2$:

$$CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$$

3.5.2.2.2. Dioxidul de clor, ClO_2, este un gaz galben-verzui obținut, de exemplu, prin reducerea $NaClO_3$ cu HCl:

$$2\ NaClO_3 + 4\ HCl = 2\ NaCl + 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Molecula sa are un număr impar de electroni (19), fiind paramagnetică. Structura are o legătură trielectronică, fiind intermediară între structurile limită (I) și (II):



I II

Fiind endoterm, se descompune cu explozie chiar prin lovire sau cădere. Reacționează cu apa, dînd acid cloros și cloric:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

însă denumirea de anhidridă cloro-clorică ce i s-a atribuit este improprie.

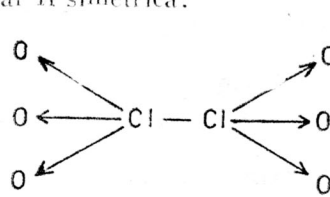
ClO_2 fiind decolorant, se utilizează la albirea pastei de hîrtie. Fiind dezodorizant și dezinfectant, este întrebuințat de asemenea la sterilizarea apei potabile, fiind superior clorului și cloriților.

3.5.2.2.3. Hexoxidul de diclor, Cl_2O_6, este un lichid roșu-brun, care fumegă în aer. În stare gazoasă este complet disociat în trioxid de clor:

$$Cl_2O_6 \rightleftarrows 2\,ClO_3$$

În stare lichidă este paramagnetic datorită unui electron impar.

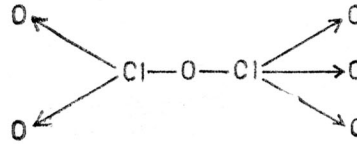
În funcție de proprietățile sale fizice structura hexoxidului ar fi simetrică:



iar reacția:

$$Cl_2O_6 + 2\ OH^- = ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$$

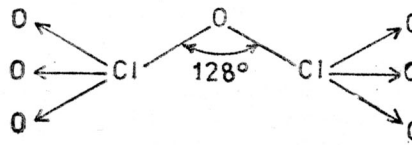
ar confirma structura sa asimetrică:



3.5.2.2.4. Heptoxidul de diclor, Cl_2O_7, numit și *anhidridă perclorică*, rezultă prin acțiunea pentoxidului de difosfor asupra acidului percloric:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

Cl_2O_7 are structură simetrică:



cu unghiul Cl — O — Cl de 128°.

Este un lichid uleios care explodează la lovire, deși este cel mai stabil dintre oxizii clorului. Prin dizolvare în apă dă acid percloric:

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

3.5.2.2.5. Acidul hipocloros, HClO, rezultă prin acțiunea clorului asupra $CaCO_3$ în suspensie apoasă:

$$CaCO_3 + H_2O + 2\ Cl_2 = CaCl_2 + CO_2 + 2HClO$$

Fiind puțin disociat electrolitic, acidul hipocloros este foarte slab. Există numai în soluții apoase, a căror culoare este galben-verzuie. Se descompune la lumină:

$$HClO = HCl + O$$

Oxigenul degajat inițial fiind în stare atomică, HClO este oxidant și decolorant.

Acidul hipocloros se obține și la dizolvarea clorului în apă în urma unei reacții de oxido-reducere (disproporționare):

$$Cl_2^0 + H_2O \rightleftharpoons HCl^{-1} + HCl^{+1}O$$

Un atom din molecula Cl_2^0 își schimbă numărul de oxidare de la zero la -1, cînd se formează acid clorhidric, iar celălalt atom al moleculei Cl_2^0 își schimbă numărul de oxidare de la zero la $+1$ în cazul formării acidului hipocloros.

Soluția acidului hipocloros se filtrează numai prin vată de sticlă, deoarece distruge substanțele organice, din care sînt confecționate filtrele obișnuite.

Dintre hipocloriți cei mai însemnați sînt: *hipocloritul de sodiu*, NaClO și *hipocloritul de potasiu*, KClO. Soluția apoasă a hipocloritului de sodiu se numește și *apa lui* Labarraque, iar soluția apoasă a hipocloritului de potasiu *apă de Javel*.

Hipocloriții sînt descompuși chiar de CO_2 atmosferic, deoarece H_2CO_3 este mai tare decît HClO.

Clorura de var, $CaOCl_2$, se obține din clor și oxid de calciu:

$$CaO + Cl_2 = CaOCl_2$$

Cu ajutorul razelor X s-a constatat că această substanță nu este un compus mixt între clorură și hipoclorit de tipul CaCl(ClO), așa cum era considerată altă dată.

Clorura de var tratată cu HCl sau cu H_2SO_4 degajă clor:

$$CaOCl_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + HClO + HCl$$

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + HClO + HCl$$

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

Clorura de var este descompusă chiar de CO_2 atmosferic cu degajare de clor:

$$CaOCl_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + HOCl + HCl$$

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

$CaOCl_2$ se întrebuințează ca decolorant pentru bumbac, hîrtie și celuloză, ca dezinfectant pentru apele poluate, ca insecticid, ca neutralizant al iperitei (sulfură de dicloretan) și ca agent clorurant al unor substanțe organice.

3.5.2.2.6. Acidul cloros, $HClO_2$, a fost obținut prin hidroliza dioxidului de clor:

$$2\ ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$$

și se prepară, de regulă, din diclorit de bariu $Ba(ClO_2)_2$ și H_2SO_4:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2\ HClO_2$$

Sărurile acidului cloros se numesc cloriți: $NaClO_2$, $KClO_2$, $Ba(ClO_2)_2$. Ionul clorit are o structură triunghiulară, cu unghiul O — Cl — O de circa 111°.

Cloriții au caracter oxidant. Oxidează clorhidratul de hidroxilamină, $NH_2OH \cdot HCl$, la oxid de diazot:

$$2\,NH_2OH \cdot HCl + NaClO_2 = NaCl + N_2O + 3\,H_2O + 2\ HCl$$

azotiții la azotați:

$$2\ NaNO_2 + NaClO_2 = 2\ NaNO_3 + NaCl$$

acidul arsenos la acid arsenic:

$$NaClO_2 + 2H_3AsO_3 = NaCl + 2H_3AsO_4$$

sulfiții la sulfați:

$$2\ Na_2SO_3 + NaClO_2 = 2Na_2SO_4 + NaCl$$

săruri ale fierului (II) la săruri ale fierului (III) în mediu acid:

$$Ba(ClO_2)_2 + 8FeSO_4 + 5H_2SO_4 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl + BaSO_4 + 4H_2O$$

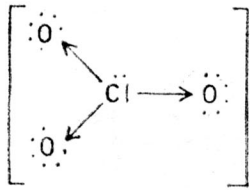
și hexacianoferatul (II) la haxacianoferat (III) în mediu neutru:

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 2NaClO + 2H_2O = 4K_3[Fe(CN)_6] + 2NaCl + 4KOH$$

3.5.2.2.7. Acidul cloric, $HClO_3$, se obține în mediu neutru (apos) din clorat de bariu și acid sulfuric:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

Acidul cloric există numai în soluție. După L. P a u l i n g, ionul clorat are forma unei piramide turtite cu clorul în vîrf și unghiul O — Cl — O de 110°:



Clorații se obțin prin descompunerea hipocloriților:

$$3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$$

sau prin acțiunea clorului asupra hidroxizilor alcalini la cald:

$$3Cl_2 + 6OH = ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$$

Cloratul de sodiu, $NaClO_3$ și cloratul de potasiu, $KClO_3$, sînt cristalizați, solubili în apă și mai stabili decît hipocloriții. În soluție apoasă au acțiune oxidantă numai în urma acidulării (cînd se pune în libertate $HClO_3$). În stare topită clorații sînt foarte oxidanți. De exemplu, cloratul de potasiu peste 400° degajă oxigen molecular:

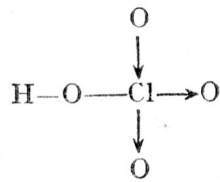
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

3.5.2.2.8. Acidul percloric, $HClO_4$, este cel mai stabil și cel mai tare dintre oxoacizii clorului. Se obține din $KClO_4$ și H_2SO_4 conc.:

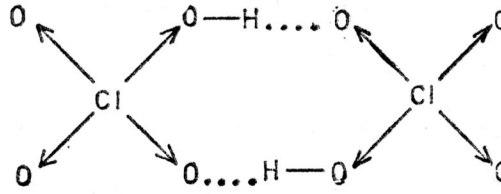
$$KClO_4 + H_2SO_4 = HClO_4 + KHSO_4$$

În stare anhidră este un lichid incolor care la presiunea obișnuită și peste 100° se descompune cu explozie. Prin răcirea soluției concentrate de acid percloric se depun o serie de hidrați, dintre care cel mai cunoscut este *monohidratul*, $HClO_4 \cdot H_2O$ (*p.t* 50°). Pe cale roentgenografică s-a constatat că acest hidrat este, de fapt, *perclorat de hidroniu*, $[H_3O]^+ [ClO_4]^-$.

Spectrul C. V. Raman relevă structura covalentă a acidului percloric cu cei patru atomi de oxigen situați în vîrfurile unui tetraedru:



Se consideră că acidul percloric este dimerizat prin formarea unor legături de hidrogen:



Percloratul de potasiu, $KClO_4$, greu solubil în apă, se descompune la cald în clorură și oxigen:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

Percloratul de potasiu impregnat în vaselină se numește *șcdită* și se utilizează ca exploziv în pirotehnie.

3.5.2.3. Oxizii și oxoacizii bromului. Principalii oxizi ai bromului sînt *oxidul de dibrom*, Br_2O, *dioxidul de brom*, BrO_2 și *trioxidul de brom*, BrO_3.

Acidul hipobromos, HBrO, *acidul bromic*, $HBrO_3$ și sărurile lor *hipobromiții*, respectiv, *bromații*, au proprietăți analoage compușilor corespunzători ai clorului, obținîndu-se prin procedee similare. Acești acizi există numai în soluție apoasă.

3.5.2.4. Oxizii și oxoacizii iodului. *Pentoxidul de diiod*, I_2O_5, este singurul oxid al iodului care a fost izolat ca atare și care se mai numește și *anhidridă iodică*, deoarece se obține prin încălzirea *acidului iodic* la 200°:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$$

Pentoxidul de diiod dă cu apa acid iodic și este utilizat ca oxidant în chimia organică.

Oxoacizii iodului sînt *acidul hipoiodos*, HIO, *acidul iodic*, HIO_3 și acizii *periodici*.

3.5.2.4.1. Acidul hipoiodos. HIO, este mai nestabil decît acizii hipocloros și hipobromos. Hipoioditul de sodiu rezultă prin acțiunea iodului, asupra hidroxidului de sodiu în soluție apoasă:

$$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$$

Hipoiodiții trec în ioduri și iodați chiar la temperatura obișnuită:

$$3NaIO = 2NaI + NaIO_3$$

3.5.2.4.2. Acidul iodic, HIO_3, se obține prin oxidarea iodului cu HNO_3:

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + \\ + 2H_2O$$

sau din iodați alcalini și H_2SO_4:

$$M^IIO_3 + H_2SO_4 = HIO_3 + M^IHSO_4$$

3.5.2.4.3. Acizii periodici. În ipoteza formării *heptoxidului de diiod* ar exista patru produși de hidratare:

$I_2O_7 \cdot 5H_2O$ sau H_5IO_6 *(acid paraperiodic)*, $I_2O_7 \cdot 3H_2O$ sau H_3IO_5 *(acid mezoperiodic)*, $I_2O_7 \cdot 2H_2O$ sau $H_4I_2O_9$ *(acid dimezoperiodic)* și $I_2O_7 \cdot H_2O$ sau HIO_4 *(acid ortoperiodic)*. De la *acidul ortoperiodic*, $I(OH)_7$, derivă cei patru acizi amintiți. Pînă în prezent s-au preparat acizii H_5IO_6, $H_4I_2O_9$ și HIO_4.

Prin încălzirea acidului paraperiodic H_5IO_6 la 100° și 12 mm Hg rezultă cristale albe de *acid metaperiodic* HIO_4 : $H_5IO_6 - 2H_2O \rightarrow HIO_4$.

3.6. Compuși ai iodului trivalent. Principalii compuși ai iodului trivalent sînt *triclorura*, ICl_3, *triacetatul*, $(CH_3—COO)_3I$, *fosfatul*, IPO_4, *tripercloratul*, $I(ClO_4)_3$ și *triiodatul*, $I(IO_3)_3$.

Există, de asemenea, și săruri ale ionului *iodil* IO^+ ca *iodatul* $IO(IO_3)$, *azotatul*, $IO(NO_3)$ și *sulfatul* $(IO)_2SO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

3.7. Însemnătatea biochimică a halogenilor. *Fluorul* există în plante ca ceapa, lintea și arborele de ceai, precum și în organismul animal, mai ales în oase și dinți (10—30 *mg*/100 *g*), în sînge (0,3—0,5 *mg*/100 cm^3), în vasele sanghine, păr, unghii și copite. Acest halogen este fixat mai ales în dinți și oase, deoarece ionii F^- pot substitui ionii OH^- din rețeaua cristalină a *hidroxilapatitei* $Ca_5[(PO_4)_3OH]$ care trece astfel în *fluorapatită*, $Ca_5[(PO_4)_3F]$. Fluorul are un rol anticoagulant în procesul coagulării sîngelui, iar în metabolismul glucidic îndeplinește rolul de inhibitor al unor enzime. Fluorul este preluat de organismul animal din apă și din plante sub formă de fluoruri care sînt absorbite prin peretele intestinal. Din organism fluorurile sînt eliminate pe cale sudoripară, renală și rectală. Cînd concentrația fluorurilor din apa potabilă depășește 1 *g*/*t*, cei care consumă astfel de apă, se îmbolnăvesc de *fluoroză*, caracterizată prin leziuni dentare și osoase, tulburări respiratorii și generale și mai ales prin apariția unor pete sau eroziuni albicioase pe suprafața dinților.

Cînd concentrația fluorurilor din apa potabilă este sub 1 *g*/*t*, consumatorii acestei ape se îmbolnăvesc de *carie dentară*, în care are loc dezorganizarea și distru-

gerea progresivă a substanțelor dure ale dintelui. Pentru profilaxia cariei dentare se practică *fluorizarea*, adică adăugarea unor săruri ale fluorului ca, de exemplu, NaF în apa potabilă, în lapte, în sare de bucătărie și în pastă de dinți. S-a dovedit eficientă numai fluorizarea apei potabile în proporția 1 : 1 000 000 adică 1 *g* NaF la o tonă de apă potabilă.

Clorul există în celulele tuturor plantelor și animalelor, aflîndu-se în proporția cea mai mare în organismul animalelor marine inferioare și în proporția cea mai mică în organismul unor animale din apele curgătoare. Ionii Cl^- reprezintă aproape 2/3 din numărul total al ionilor negativi din plasma sanghină și sînt exogeni, adică pătrund din exterior în tubul digestiv mai ales sub forma clorurii de sodiu.

Concentrația clorului în organismul omului este determinată în mare măsură de starea normală sau patologică a rinichilor.

Clorul este eliminat din organism sub formă de cloruri, mai ales NaCl, pe cale renală (95%), sudoripară (4%) și rectală (1%). În boala A d d i s o n (insuficiența corticosuprarenală) ionii Cl^- sînt eliminați din organism în cantități mari, determinînd o descreștere a concentrației ionilor de clor din sînge, adică se produce o *hipocloremie*. Unul dintre simptomele acestei boli este reprezentat de nevoia stringentă a bolnavului de a consuma cantități sporite de NaCl („foamea de sare"). Simptomul cel mai caracteristic al bolii A d d i s o n este însă pigmentarea la început a feței și a mucoaselor, apoi a unghiilor și a părului: pielea se colorează inițial în cafeniu și apoi se înnegrește ca ardezia. Acest simptom este însoțit de astenie nervoasă și musculară, hipotensiune arterială, anorexie, vărsături și diaree. Fără tratament adecvat bolnavul slăbește mult și moare.

Hipocloremia poate fi determinată și de alte cauze ca, de exemplu, sudațiile prelungite, vărsăturile și diareea care determină deshidratarea organismului.

Ionii Cl^- împreună cu ionii Na^+ reglează presiunea osmotică a sîngelui, menținînd-o între limitele ei

normale (7,5—8,1 *atm*) și iau parte, de asemenea, la reglarea echilibrului acido-bazic din organism, păstrînd *p*H-ul sanghin între limitele lui normale (7—7,9). Trebuie subliniat că în menținerea constantă a echilibrului acido-bazic pe lîngă ionii Cl^- intervin și ionii HCO_3^-, precum și *sistemele tampon*.

Clorul sub formă de acid clorhidric în soluție, de concentrație 0,3—0,4% , se află în sucul gastric al omului și al animalelor carnivore, unde realizează un mediu acid (*p*H = 1,5—2), necesar activității optime a pepsinei. La creșterea concentrației acidului clorhidric din sucul gastric peste 0,4% se produce *hiperaciditate* (hiperclorhidrie), caracteristică ulcerului piloric și duodenal. La scăderea concentrației acidului clorhidric din sucul gastric sub 0,3% simptomul se numește *hipoaciditate* (hipoclorhidrie) și se manifestă în *gastrita hipoacidă*. Lipsa aproape totală a acidului clorhidric din sucul gastric caracterizează simptomul numit *anaclorhidrie* (achilie) ca, de exemplu, în unele forme vechi de ulcer gastric.

Bromul se află în unele animale și plante marine. În cenușa acestora din urmă bromul se află aproape în aceeași proporție ca și clorul. Sub formă de *dibromtirozină* se află în alge, spongieri, corali și anelide, iar sub formă de *dibromindigo* în moluștele *Murex brandaris* și *Murex purpureus*. Acest derivat al indigoului era utilizat în antichitate sub numele de purpură. Bromul administrat sub formă de NaBr, KBr și $CaBr_2$ este un calmant al sistemului nervos. Cînd este însă administrat în doze mai mari decît cele prescrise de medic se produce intoxicația numită *bromism*.

Iodul se află în proporție mai mare la plantele marine decît la cele de uscat. De exemplu, în frunzele algei marine *Laminaria hiperborea* iodul se află în proporție de 2*g*/*t*. Spongierii și coralii sintetizează aminoacidul numit *diiodtirozină* (acid iodgorgonic). Iodul se află, de asemenea, în algele marine: *Fucus*, *Varech*, *Laminaria digitata* și *Laminaria stenophylla*. În organismul animal iodul ajunge sub formă de ioni I^- odată cu hrana și cu aerul inspirat. La omul adult

cantitatea de iod necesară zilnic nevoilor organismului este de 100—200γ[1]. Cînd iodul din organism depășește sau este sub această limită se produc dereglări ale glandei tiroide. Cantitatea totală a iodului din organismul unui om adult sănătos este de 20—30 *mg* și se află aproape în întregime în glanda tiroidă. Hormonii tiroidieni au un rol esențial în adaptarea și rezistența organismului la variații termice și accelerează oxidările din organism care reprezintă sursa de energie a acestuia. Între cantitatea de iod ingerată în organism, capacitatea tiroidei de a-l reține, consumarea hormonului tiroidian și eliminarea iodului din organism există un *mecanism de autoreglare*. La desfășurarea acestuia iau parte tiroida și hormonii ei împreună cu lobul anterior al hipofizei și hormonul *tireotrop*, secretat de acesta. Activitatea tiroidei poate fi cunoscută prin *radioiodocaptare*, adică prin introducerea în organismul respectiv a izotopului radioactiv al iodului $^{131}_{53}I$. Cu cît cantitatea acestui radioizotop eliminată în urină va fi mai mare, cu atît activitatea tiroidei este mai mică și invers. Aprecierea cantității de radioizotop se face cu ajutorul contorului Geiger-Müller.

În plasma sanghină concentrația normală a iodului existent sub forma unor compuși organici (iod plasmatic organic) este de 4—10γ/cm³. Cînd concentrația iodului plasmatic organic este sub această limită, organismul respectiv suferă de *hipotiroidism*, caracterizat prin oxidări lente, metabolism scăzut, tendință spre obezitate, somnolență, memorie deficitară. În *hipertiroidism* dimpotrivă oxidările sînt rapide, metabolismul crescut, bolnavul este agitat și are insomnii. Boala Basedow este o formă accentuată a hipertiroidismului. Basedowienii au gușă și *exoftalmie*, adică unul sau ambii ochi manifestă tendința de a ieși din orbita oculară.

Unii dintre locuitorii regiunilor deluroase și premontane, distanțate de litoral, suferă de *gușă ende-*

[1] Unitatea γ sau *μg* (microgram) este a milioana parte dintr-un gram ($1\gamma = 1\ \mu g = 10^{-6} g$).

mică, în care tiroida deși este anormal dezvoltată (hiperplazie), se caracterizează prin hipofuncționalitate. Deoarece guşa endemică afectează întregul organism, numele exact al acestei boli este *distrofia endemică tireopată*, (D.E.T.), iar regiunile respective se numesc *guşogene*. În astfel de regiuni apa conține prea puțin iod, iar cînd acesta este suficient, absorbția lui în organism este inhibată de sărurile de calciu și magneziu, existente în apa dură. Răspîndirea guşii endemice se datorește și alimentației sărace în proteine, surmenajului fizic, lipsei de igienă etc. În stadiul final al bolii apar tulburări ale sistemului nervos central ca, de exemplu, cretinismul, surdomutismul etc. În scopuri profilactice se poate folosi sare iodată (20 *mg* KI la 1 *kg* NaCl), iar vindecarea poate fi realizată atît pe cale medicală prin administrarea de iod și extracte tiroidiene cît și pe cale chirurgicală.

În organism iodul există în cantitatea cea mai mare sub formă de ioduri și compuși organici cu iod și în cantitatea cea mai mică sub formă de iod elementar.

Tiroida tinde să acumuleze iodul sanghin și, de aceea, această glandă endocrină se mai numește și „pompa de iod" a organismului.

Probleme

1. Să se calculeze cantitatea de fluorină de 95% puritate, necesară să reacționeze complet cu 180 *g* soluție de H_2SO_4 40%, precum și volumul acidului fluorhidric rezultat.

Rezolvare.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$$
$$78\ g \quad 98\ g \quad 2 \cdot 22{,}4\ l$$
$$100\ g \text{ sol. } H_2SO_4 \ldots\ldots\ldots 40\ g\ H_2SO_4$$
$$180\ \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \ldots\ldots\ldots x \quad \text{„} \quad \text{„}$$

de unde $$x = \frac{180 \cdot 40}{100} = 72\ g\ H_2SO_4$$

$$98\ g\ H_2SO_4 \ldots\ldots\ldots 78\ g\ CaF_2$$
$$72\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{72 \cdot 78}{98} = 57{,}3\ g\ CaF_2$$

$$95\ g\ CaF_2 \ldots\ldots\ldots\ldots 100\ g\ \text{fluorină}$$
$$57{,}3\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{57{,}3 \cdot 100}{95} = 60{,}3\ g\ \text{fluorină}$$

$$98\ g\ H_2SO_4 \ldots\ldots\ldots\ldots 2 \cdot 22{,}4\ l\ HF$$
$$72\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{72 \cdot 2 \cdot 22{,}4}{98} = 32{,}91\ l\ HF$$

2. Să se calculeze cantitatea de HCl de concentrație 35% necesară să reacționeze cu 500 g MnO_2, precum și volumul clorului degajat în condiții normale.

Rezolvare.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$
$$87\ g\quad 4 \cdot 36{,}5g\qquad\qquad 22{,}4\ l$$
$$87\ g\ MnO_2 \ldots\ldots\ldots\ldots 4 \cdot 36{,}5\ g\ HCl$$
$$500\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{500 \cdot 4 \cdot 36{,}5}{87} = 839\ g\ HCl$$

$$35\ g\ HCl \ldots\ldots\ldots 100\ g\ \text{sol. HCl}$$
$$839\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{839 \cdot 100}{35} = 2397\ g\ \text{sol. HCl } 35\%$$

$$87\ g.\ MnO_2 \ldots\ldots\ldots 22{,}4\ l\ Cl_2$$
$$500\ \text{„}\quad\text{„}\quad\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad\text{„}$$

de unde $$x = \frac{500 \cdot 22{,}4}{87} = 128{,}73\ l\ Cl_2$$

3. O soluție care conține 0,6% $MgBr_2$ reacționează cu piroluzită și H_2SO_4 de 53°Bé. Să se calculeze pentru o tonă de soluție: masa de brom rezultată, dacă în timpul operațiilor se produce o pierdere de 5%; masa piroluzitei utilizată, dacă în ea se află 88% dioxid de mangan; masa acidului sulfuric de 53°Bé, fiind un exces de 5%. (Acidul sulfuric de 53° Bé conține 66,7% acid și 33,3% apă).

Rezolvare.

$$MgBr_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = MgSO_4 + Br_2 + MnSO_4 + 2H_2O$$
$$184\ g \qquad 87\ g \qquad 2 \cdot 98\ g \qquad\qquad 160\ g$$

100 g sol. ..... 0,6 g $MgBr_2$
1000000 „ „ ..... x „ $MgBr_2$

de unde $x = \frac{1000000 \cdot 0{,}6}{100} = 6\ kg\ MgBr_2$

184 g $MgBr_2$ ..... 160 g Br_2
6000 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{6000 \cdot 160}{184} = 5{,}217\ kg\ Br_2$

Pierderea fiind de 5%, la 5,217 *kg* Br_2 va fi

$$\frac{5{,}217 \cdot 5}{100} = 0{,}26085\ kg$$

Bromul rezultat: $5{,}217 - 0{,}26085 = 4{,}95615\ kg$

160 g Br_2 ..... 87 g MnO_2
4,95615 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{4{,}95615 \cdot 87}{160} = 2{,}7\ kg\ MnO_2$

87 *kg* MnO_2 ..... 100 *kg* piroluzită
2,7 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{2{,}7 \cdot 100}{87} = 3{,}103\ kg$ piroluzită

$$\begin{array}{l} 160\ g\ Br_2 \ldots\ldots\ldots\ldots 2{,}98\ g\ H_2SO_4 \\ 5217\ \ \ldots\ldots\ldots\ldots x \end{array}$$

$$x = \frac{5217 \cdot 2 \cdot 98}{160} = 6391\ g\ H_2SO_4$$

Excesul de 5% înseamnă:

$$\frac{6{,}391 \cdot 5}{100} = 0{,}3195\ kg\ H_2SO_4$$

H_2SO_4 utilizat în reacție este:

$$6{,}391 + 0{,}3195 = 6{,}7105\ kg\ H_2SO_4$$

Utilizîndu-se H_2SO_4 de concentrație 66,7% cantitatea de soluție necesară este:

$$\frac{6{,}7105 \cdot 100}{66{,}7} = 10{,}059\ kg\ H_2SO_4 \text{ de } 53^\circ \text{ Bé}$$

4. Să se calculeze volumul clorului gazos, necesar la punerea în libertate a iodului din 422 cm^3 soluție de KI cu concentrația 15% și densitatea 1,08.

Rezolvare.

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$
$$2.166\ g \quad 22{,}4\ l$$

Masa soluției de KI este:

$$m = V\rho = 422 \cdot 1{,}08 = 455{,}76\ g$$

$$\begin{array}{l} 100\ g \text{ soluție KI} \ldots\ldots\ldots\ldots 15\ g\ KI \\ 455{,}76\ \ \ldots\ldots\ldots\ldots x \end{array}$$

de unde $$x = \frac{455{,}76 \cdot 15}{100} = 68{,}364\ g\ KI$$

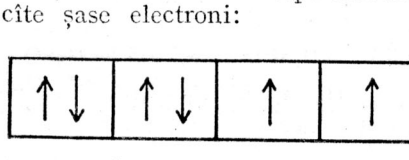
$$\begin{array}{l} 2.166\ g\ KI \ldots\ldots\ldots\ldots 22{,}4\ l\ Cl_2 \\ 68{,}364\ \ \ldots\ldots\ldots\ldots x \end{array}$$

de unde $$x = \frac{68{,}364 \cdot 22{,}4}{2 \cdot 166} = 4{,}6125\ l\ Cl_2$$

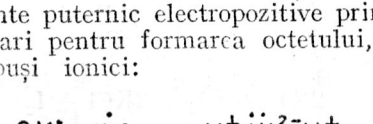
Capitolul 4

GRUPA VI*a*

Elementele oxigen, sulf, selen, telur și poloniu se numesc *calcogene* și sînt situate în sistemul periodic în grupa VI *a*, deoarece atomii respectivi au în stratul exterior cîte șase electroni:



Atomii acestor elemente la interacțiunea cu atomii altor elemente puternic electropozitive primesc electronii necesari pentru formarea octetului, rezultînd astfel compuși ionici:



în care $M^{\cdot}$ și $M^{\cdot\cdot}$ reprezintă un atom de metal monovalent, respectiv divalent, iar $:\ddot{X}:^{2-}$ reprezintă ionii negativi divalenți. Elementele acestei grupe dau cu hidrogenul *hidruri* de forma H_2X, gazoase la temperatura obișnuită și slab acide, cu excepția dihidrurii de oxigen H_2O care este lichidă la aceeași temperatură și neutră.

Electronegativitatea scade de la oxigen, care este cel mai electronegativ element al grupei, la poloniu

care este cel mai puțin electronegativ, manifestînd un caracter metalic accentuat.

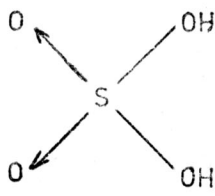
Elementele grupei se caracterizează prin alotropie, adică se prezintă în stări (forme) alotrope.

Oxigenul și sulful sînt nemetale, selenul și telurul semimetale și poloniul metal. La temperatura obișnuită elementele grupei sînt în stare solidă, cu excepția oxigenului care este gazos. În timp ce oxigenul este incolor, sulful este galben, selenul roșu sau cenușiu și telurul albăstrui.

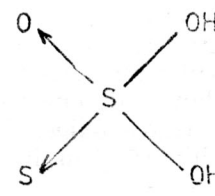
Atomii tuturor elementelor din această grupă au covalența maximă șase, cu excepția oxigenului ai cărui electroni sînt foarte puternic atrași, deoarece în raport cu raza atomului care este relativ mică, sarcina sa nucleară este foarte mare.

Atomii sulfului, selenului și telurului formează și compuși în care sînt legați coordinativ, fiind *donori* de electroni.

Atomii elementelor din grupa VI *a* avînd șase electroni de valență, îndeplinesc și rolul de *acceptori* de electroni. Această proprietate se manifestă cu precădere la atomul de oxigen care formează un număr mare de oxoacizi. De exemplu, dacă în molecula acidului sulfuric (I) se înlocuiește un atom de oxigen cu un atom de sulf, se obține acidul tiosulfuric (II):



I



II

în care atomul de sulf este acceptor de electroni.

La temperatura obișnuită moleculele elementelor din grupa VI *a* au pînă la opt atomi, cu excepția moleculei oxigenului care este diatomică. La temperaturi ridicate cînd celelalte elemente ale grupei sînt în stare de vapori, moleculele lor sînt tot diatomice.

4.1. Oxigenul este cel mai răspîndit element din scoarța terestră, alcătuind aproape 50% din masa acesteia. În stare liberă se află în aer, reprezentînd 20,9% din volumul și 23% din masa acestuia. În stare combinată cu hidrogenul se află în apă, unde reprezintă 88,81% din masa acesteia (100 *g* apă conțin 88,81 *g* oxigen și 11, 19 *g* hidrogen). Oxigenul se află, de asemenea, în alți oxizi, în oxoacizii și sărurile respective, precum și în materia vie.

4.1.1. Ozonul (de la grecescul *ozein*, a mirosi) înseamnă *mirositor* și reprezintă forma alotropă a oxigenului, în care moleculele sînt *triatomice* (O_3). În straturile superioare ale atmosferei oxigenul este ozonizat sub acțiunea razelor ultraviolete:

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

Ozonizarea oxigenului poate avea loc atît prin mijloace fizice cît și prin mijloace chimice.

Mijloacele fizice pentru ozonizarea oxigenului sînt:

a) descărcările electrice în oxigen;

b) acțiunea razelor ultraviolete asupra oxigenului din aer.

Pentru ozonizarea oxigenului se utilizează *ozonizatorul* lui N. Teclu[1] (fig. 5). Ozonizarea parțială a oxigenului are loc în ozonizator sub acțiunea descărcărilor electrice dintre electrozii acestuia.

Pentru ozonizarea parțială a oxigenului cu ajutorul radiațiilor ultraviolete se utilizează ca sursă de radiații o lampă de cuarț cu vapori de mercur.

Ozonizarea oxigenului din aer se poate face și pe cale chimică prin intermediul reacțiilor, în care se

[1] Nicolae Teclu (1830—1916), chimist român și profesor de chimie la Academia comercială din Viena. A fost membru al Academiei române. S-a făcut cunoscut în lumea întreagă prin cercetările sale asupra gazelor și flăcării. Lampa N. Teclu fiind cea mai practică dintre toate lămpile de laborator, este utilizată în toate laboratoarele de chimie din lume. A construit unele aparate pentru ozonizarea oxigenului, pentru solidificarea dioxidului de carbon și pentru cercetarea flăcării.

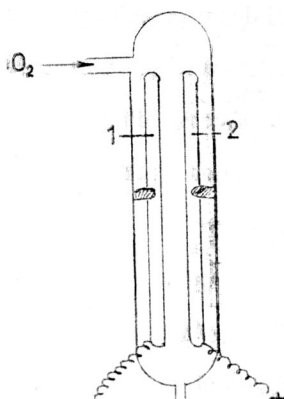


Fig. 5 Ozonizatorul Teclu: 1 *și* 2 — *electrozi (tuburi de sticlă cu* H_2SO_4*).*

degajă oxigen sub formă de atomi liberi ca, de exemplu; în reacția pergamentului de potasiu cu acidul sulfuric:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

Atomii de oxigen rezultați se combină cu moleculele de oxigen din aer, dînd ozon:

$$5O + 5O_2 = 5O_3$$

Oxigenul ozonizat se recunoaște cu *hîrtia iodamidonată* (hîrtie de filtru îmbibată într-o soluție apoasă de iodură de potasiu și amidon). Ozonul oxidează iodura de potasiu la iod, care albăstrește amidonul la temperatura obișnuită:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

Ozonul poate oxida, de asemenea, sulfura de plumb la sulfat de plumb:

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

degradează cauciucul și distruge microorganismele dintr-un volum limitat de aer sau apă. De aceea oxigenul ozonizat se utilizează la dezodorizarea și dezin-

fectarea aerului din spitale, săli de spectacole, precum și la sterilizarea apei.

Despre structura moleculei de ozon s-a vorbit în alt loc.

4.1.2. Obținerea oxigenului. Acest element se obține în laborator prin:

a) descompunerea termică a unor oxizi:

$$Ag_2O \xrightarrow{180^\circ} 2Ag + O_2$$

$$2HgO \xrightarrow{500^\circ} 2Hg + O_2$$

$$2PbO_2 \xrightarrow{350-600^\circ} 2PbO + O_2$$

$$3MnO_2 \xrightarrow{500^\circ} MnO_4 + O_2$$

b) descompunerea termică a unor săruri:

$$KClO_2 = KCl + O_2$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

$$NaNO_3 = NaNO_2 + 1/2O_2$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Oxigenul se mai obține pe *cale umedă* atît la temperatura obișnuită cît și prin încălzire.

c) la temperatura obișnuită rezultă din apă de *Javel* în prezența unor săruri de Fe, Co, Ni drept catalizatori:

$$KClO = KCl + 1/2O_2$$

din peroxizi alcalini sub acțiunea apei, formîndu-se inițial H_2O_2:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

$$K_2O_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2$$

care, prin descompunere, degajă oxigen:

$$H_2O_2 = H_2O + 1/2O_2$$

Amestecul de Na_2O_2, K_2O_2 și $CuSO_4$ drept catalizator se numește *oxilită* și servește la recondiționarea aerului în submersibile. Tot la temperatura obișnuită oxigenul poate fi obținut prin acțiunea permanganatului de potasiu asupra unei soluții de apă oxigenată acidulată:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \\ + 3H_2O + 5O$$

$$5O + 5H_2O_2 = 5H_2O + 5O_2$$

Prin însumarea acestor ecuații parțiale rezultă ecuația globală:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

d) prin încălzire:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \\ + 3H_2O + 5/2O_2$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$$

Oxigenul se obține în industrie prin:

e) distilarea fracționată a aerului lichid;

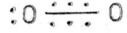
f) electroliza soluțiilor diluate de acizi sau de baze.

4.1.3. Proprietăți fizice. Gazos la temperatura obișnuită, oxigenul este incolor, inodor, insipid și puțin mai dens decît aerul ($d = 1{,}1$). Oxigenul atmosferic este un amestec format din izotopii ${}^{16}_{8}O$, ${}^{17}_{8}O$ și ${}^{18}_{8}O$, în procentele 99,7587, 0,0374 și respectiv 0,2039. Pe cale artificială s-au obținut și izotopii radioactivi ai oxigenului ${}^{14}_{8}O$, ${}^{15}_{8}O$ și ${}^{19}_{8}O$.

Fiind solubil în apă (3,1% volume la 20°), face posibilă viața faunei și florei acvatice. Se lichefiază la $-182{,}9°$ și se solidifică la $-218{,}1°$.

Paramagnetismul oxigenului molecular confirmă existența în molecula acestuia a doi electroni necuplați:

L. Pauling consideră că cei 12 electroni din molecula oxigenului sînt repartizați astfel:



atomii respectivi fiind legați printr-o covalență și două legături trielectronice.

Oxigenul solid cristalizează în sistemele *romboedric centrat* (α — oxigenul), *romboedric* (β — oxigenul) și *cubic cu fețe centrate* (γ — oxigenul).

4.1.4. Proprietăți chimice. Oxigenul fiind elementul cel mai electronegativ după fluor, se combină cu toate elementele, exceptîndu-se gazele monoatomice, aurul și platina, dînd oxizi cu degajare de căldură și uneori chiar de lumină. Arderea substanțelor în oxigen pur este mai intensă decît în aer, deoarece în acest caz o cantitate corespunzătoare de căldură este consumată la încălzirea celorlalte gaze din aerul atmosferic (azot, dioxid de carbon, gaze monoatomice) care nu ard și nici nu întrețin arderea.

Oxidările pot fi *vii* (arderi) sau *lente*. Arderea unor metale și nemetale în oxigen sînt exemple de oxidări vii. Ruginirea fierului în aer umed, oxidarea piritei la sulfat de fier (II) și arderile din organismul animal sînt exemple de oxidări lente.

Oxigenul manifestînd o mare afinitate față de hidrogen, oxidează hidracizii halogenilor. De exemplu, în timp ce oxidarea HCl la cald și în fază gazoasă este rapidă:

$$2HCl + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O + Cl_2$$

oxidarea HBr sau HI în soluție este lentă:

$$2HBr + 1/2O_2 = H_2O + Br_2$$

$$2HI + 1/2O_2 = H_2O + I_2$$

Oxigenul atomic. Oxigenul în această stare se obține prin descărcări electrice neluminoase, efectuate în oxigen la presiune joasă (1 mm Hg) sau prin iradierea oxigenului cu ajutorul razelor ultraviolete de lungime de undă mică (sub 1900 Å).

Oxigenul atomic reacționează integral cu unele substanțe anorganice ca HBr, H_2S, CS_2 și unele substanțe organice ca $CHCl_3$, în timp ce cu hidrogenul reacționează numai 0,2%.

4.1.5. Întrebuințările oxigenului. Oxigenul se întrebuințează atît în industrie cît și în tehnică. De exemplu, în industria acidului sulfuric oxigenul se combină cu dioxidul de sulf în prezența unor catalizatori în stare solidă (cataliză eterogenă), obținîndu-se trioxidul de sulf necesar fabricării acestui acid prin procedeul de contact; oxigenul servește la oxidarea amoniacului pentru obținerea acidului azotic; oxigenul este utilizat, de asemenea, (pînă la 85%) în siderurgie pentru îmbogățirea aerului suflat în cuptoarele înalte. În tehnică oxigenul este utilizat la sudura autogenă a unor metale (flacără oxihidrică și flacără oxiacetilenică). Trebuie subliniat faptul că temperatura flăcării oxiacetilenice este mai ridicată decît a celei oxihidrice.

Din punct de vedere biochimic existența oxigenului din aerul atmosferic se datorește fenomenului complex numit *fotosinteză*, funcție fiziologică proprie numai plantelor verzi, prin intermediul căreia are loc biosinteza glucozei din dioxid de carbon și apă. Acest fenomen este determinat de energia solară, captată de clorofilă. Reacția dioxidului de carbon cu apa se reprezintă prin ecuația globală:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Cu ajutorul izotopilor radioactivi s-a dovedit că oxigenul, pus în libertate în cadrul fotosintezei, provine din apă și nu din dioxidul de carbon, după cum se presupunea greșit în trecut.

4.1.6. Oxizi. Compușii binari ai oxigenului cu diferite elemente se numesc oxizi. Acești compuși reac-

ționînd cu apa, dau *hidroxizi*, care sînt baze sau acizi în funcție de caracterul metalic respectiv nemetalic al elementelor din compoziția oxizilor.

Unii oxizi ca Cl_2O, Cl_2O_7, SO_2, SO_3, P_4O_{10}, CO_2 etc. se numesc *oxizi acizi* (anhidride acide), deoarece cu apa dau acizii respectivi. Tot anhidride acide sînt oxizii Mn_2O_7 și CrO_3, în care metalele respective se află în stări superioare de oxidare (Mn^{VII} și Cr^{VI}).

Oxizi ca Na_2O, PbO și FeO, în care metalele respective sînt în stări inferioare de oxidare, se numesc oxizi *bazici* sau *anhidride bazice*, deoarece prin reacție cu apa dau baze.

Unii oxizi ca BeO, ZnO, Al_2O_3, As_2O_3, SnO și SnO_2 dau săruri atît cu acizii cît și cu bazele și, de aceea, se numesc oxizi *amfoteri*. În acest grup intră și oxizi ca Fe_2O_3 și Cr_2O_3, în care metalele respective se află în stări intermediare de oxidare (Fe^{III} și Cr^{III}). Oxizi ca Fe_3O_4 și Pb_3O_4, în care metalele respective au grade diferite de oxidare ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$) și ($Pb_3O_4 = PbO_2 \cdot 2PbO$) se numesc oxizi *micști* (salini).

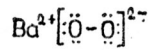
Unii oxizi ca CO, N_2O, H_2O etc. care nu manifestă nici proprietăți acide nici bazice, se numesc oxizi *neutri*.

Oxizi ca Na_2O_2, K_2O_2, CaO_2, BaO_2 etc. care conțin mai mult oxigen decît oxizii corespunzători (Na_2O, K_2O, CaO și BaO) se numesc *peroxizi*. Aceștia reacționînd cu o soluție acidă, dau apă oxigenată. De exemplu:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Peroxizii sînt compuși ionici cu legătură *peroxo*. De exemplu, peroxidul de bariu are structura:



și peroxidul de sodiu structura:

Oxizii se obțin prin calcinarea metalelor:

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

a carbonaților:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

a azotaților:

$$2Cr(NO_3)_3 = Cr_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2$$

și a hidroxizilor:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Ionii O^{2-} din oxizii metalelor există ca atare numai în rețelele cristaline, deoarece în soluție reacționează cu apa, dînd ioni OH^-:

$$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$$

În grupul oxizilor hidrogenului intră: oxidul de dihidrogen (apa), H_2O, peroxidul de dihidrogen (apa oxigenată), H_2O_2 și oxidul de dideuteriu (apa grea), D_2O, despre care s-a vorbit în alt loc.

4.1.6.1. Apa. Apa din natură este un amestec alcătuit din 18 specii de molecule, rezultate prin combinarea izotopilor hidrogenului (^1_1H, ^2_1H, și ^3_1H) cu izotopii oxigenului ($^{16}_8O$, $^{17}_8O$ și $^{18}_8O$). În natură apa se află sub formă de gheață, apă lichidă și vapori de apă. Se mai află în plante și animale sub formă de apă *liberă*, apă *legată* și apă *biostructurată*, totalizînd circa 70% din masa corpului omenesc și circa 90—95% din masa unor animale și plante acvatice.

Ca apă *de cristalizare* se află în rețelele cristaline ale unor săruri ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc.).

Ca apă *meteorică* (apă de ploaie, zăpadă etc.) conține în stare dizolvată gaze (O_2, N_2, CO_2, NH_3 etc.) săruri (NH_4NO_2, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$ etc.) urme de apă oxigenată etc. Apa meteorică în drumul său prin

diversele straturi ale litosferei ajungînd la argilă care este impermeabilă pentru ea, formează o pînză de apă subterană, numită *apă freatică*. Trecerea reversibilă a carbonatului acid de calciu prezent în ea în carbonat neutru de calciu:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

determină existența fenomenelor *carstice*, prin care se formează stalactitele, stalagmitele și perdelele de calcar din peșteri.

Apa freatică are o mare însemnătate hidrologică, deoarece alimentează izvoarele, puțurile și fîntînile arteziene. În timp ce în apa freatică se află în stare dizolvată 2 *g* substanțe la litru, apa de izvor conține abia 0,05 *g* la litru (O_2, N_2, CO_2, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, HCO_3^- și SO_4^{2-}, iar în cantități mai mici K^+, NO_2^- și NO_3^-).

Apa *dură* conține în stare dizolvată hidrogenocarbonați și sulfați ai metalelor alcalino-pămîntoase. Această apă nu este bună de băut, nu face spumă cu săpunul, deoarece dă cu acesta compuși practic insolubili și săruri de calciu care nu fac spumă. Nu fierbe bine legumele și nu poate fi utilizată în scopuri industriale, deoarece prin evaporarea acesteia se depun săruri pe suprafața interioară a cazanelor, sub forma unor cruste, rele conducătoare de căldură *(piatră de cazan)*. Această crustă micșorează transmisia căldurii, necesitînd un consum mărit de combustibil. Cînd această crustă se desprinde de pe o suprafață cît de mică a cazanului, apa venind în atingere cu peretele supraîncălzit al acestuia, se transformă brusc în stare de vapori, făcîndu-l să explodeze.

Duritatea apei este de două feluri: *temporară* și *permanentă*. Duritatea temporară caracterizează apele *calcaroase* și este determinată de hidrogenocarbonatul de calciu, $Ca(HCO_3)_2$ și de cel de magneziu, $Mg(HCO_3)_2$, spre deosebire de duritatea permanentă a apelor *selenitoase*, determinată de clorurile, azotații și mai ales de sulfații metalelor alcalino-pămîntoase.

Dedurizarea apei trece prin mai multe etape. Apa este inițial decantată și apoi filtrată prin straturi suprapuse de pietriș sau nisip.

Apa utilizată în alimentație trebuie sterilizată. Sterilizarea (distrugerea bacteriilor) se face fie prin fierbere, fie cu diferite substanțe ca ozonul, clorul, apa de *Javel* etc. Pentru clorizarea apei se utilizează 0,1 *mg* clor la litru. În același scop pot fi utilizate și razele ultraviolete.

Îndepărtarea ionilor Ca^{2+} se poate face cu lapte de var. Acesta fiind introdus în apa dură, fixează CO_2 dizolvat în ea:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

și transformă hidrogenocarbonatul de calciu în carbonat:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Duritatea permanentă a apei determinată de $CaSO_4$ poate fi îndepărtată cu sodă:

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Soda caustică adăugată ulterior reduce atît duritatea temporară:

$$2NaOH + Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$2NaOH + Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

cît și duritatea permanentă:

$$2NaOH + MgCl_2 = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

$$2NaOH + MgSO_4 = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

În același scop se utilizează și Na_3PO_4:

$$2Na_3PO_4 + 3Ca(HCO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$

$$2Na_3PO_4 + 3CaSO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

$$2Na_3PO_4 + 3MgCl_2 = Mg_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$

Îndepărtarea ionilor rămași se face filtrîndu-se apa dedurizată inițial prin *zeoliți* (silicați macromo-

leculari), naturali sau artificiali, numiți *permutiți*. Permutiții artificiali se obțin topindu-se laolaltă sodă, silicați de aluminiu și dioxid de siliciu.

Pentru dedurizarea apei se utilizează permutit de sodiu, $Na_2Per.$:

$$Na_2Per. + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaPer. + 2NaHCO_3$$

$$Na_2Per. + MgCl_2 \rightleftharpoons MgPer. + 2NaCl$$

$$Na_2Per. + CaSO_4 \rightleftharpoons CaPer. + Na_2SO_4$$

Regenerarea permutitului de sodiu se face cu o soluție de NaCl 10%:

$$M^{II}Per. + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2Per. + M^{II}Cl_2$$

În urma dedurizării cu permutit anionii rămîn însă în apă, participînd la coroziunea metalelor. De aceea în vederea dedurizării apei se utilizează *schimbătorii de cationi* și *de anioni*.

Schimbătorii de cationi sînt substanțe cu caracter acid, spre deosebire de schimbătorii de anioni, care sînt substanțe cu caracter bazic.

Lignitul, turba, cărbunele activ, fenoplastele care conțin grupe $-SO_3H$, $-COOH$, OH (fenolic) sînt schimbători de cationi. Dacă aceleași macromolecule au grupe $-NH_2$, sînt schimbători de anioni.

În afară de categoriile de apă amintite există în natură și ape minerale. După felul substanțelor conținute astfel de ape se clasifică în: izvoare *acide simple* cu mult CO_2 (Vatra-Dornei, Covasna); izvoare *carbonice* cu CO_2, $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ (Borsec, Buziaș, Vîlcele, Zizin); izvoare *alcaline* cu $NaHCO_3$ (Karlovy-Vary, Vichy, Vitel); izvoare clorurate cu peste 15 *g/l* NaCl (Slănic, Oglinzi, Lacul Sărat, Ocna Sibiului etc.); izvoare *amare* cu $MgSO_4$, Na_2SO_4 și uneori cloruri (Bălțătești, Amara, Breaza, Buda); izvoare *feruginoase* cu peste 0,01% Fe^{2+} și Fe^{3+} mai ales sub formă de carbonați (Strunga, Spa, Marianske-Lazne); izvoare *sulfuroase* cu sulfuri alcaline și H_2S liber (Pucioasa, Olănești, Călimănești, Govora); izvoare *iodurate* (Vulcana, Govora); izvoare *arsenicale* (Vatra-Dornei).

Apa *pură* se obține fie prin distilare, fie prin congelare. Distilarea se face într-un alambic din sticlă de Jena sau Pirex cu refrigerent de staniu, de cupru sau de argint.

Apa poate fi purificată și pe cale *electroforetică*.

Apa pură este un lichid incolor, inodor și insipid. Densitatea apei este maximă (0,9168) la 4°. La presiune normală apa fierbe la 100° și îngheață la 0°. Anomaliile apei sînt determinate de existența legăturilor de hidrogen, mai puternice decît forțele v a n d e r W a a l s. În cristal moleculele de apă au o așezare tetraedrică, analogă celei a atomilor de carbon în rețeaua diamantului.

Din punct de vedere chimic apa ia parte la reacțiile de oxidare, reducere, hidratare, hidroliză și în unele reacții se comportă ca un catalizator.

Apa este utilizată în alimentație, la spălat, la producerea energiei electrice în hidrocentrale, ca dizolvant polar, la fabricarea acizilor minerali (azotic, clorhidric și sulfuric) și ca materie primă pentru obținerea hidrogenului și oxigenului pe cale electrolitică.

4.1.6.2. Apa oxigenată (peroxidul de dihidrogen), H_2O_2, se află în cantități mici în apa meteorică și în atmosferă în urma descărcărilor electrice, în plante și animale. În laborator se prepară din peroxid de bariu și acid sulfuric:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

extracția apei oxigenate făcîndu-se cu eter etilic. Industrial se fabrică prin hidroliza acidului *peroxodisulfuric*[1].

---

[1] În etapa inițială se formează acid *peroxomonosulfuric* (C a r o) și acid sulfuric:

$$HO_3S-O-O-SO_3H + H_2O \rightleftarrows HO_3H-O-OH + H_2SO_4$$

Acidul peroxomonosulfuric, la rîndul lui, prin hidroliză dă apă oxigenată și acid sulfuric:

$$HO_3S-O-OH + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + H_2SO_4$$

Apa oxigenată este un lichid incolor, vîscos, care la presiunea normală se descompune la 80—90° și, de aceea, nu i se poate determina punctul de fierbere. Dacă însă presiunea este foarte redusă, distilarea apei oxigenate are loc în condiții optime. Apa oxigenată este foarte solubilă în apă și solubilă în alcool și eter.

Structura moleculară a apei oxigenate este reprezentată în figura 6. Prin cercetarea cristalelor de apă oxigenată cu ajutorul razelor X s-a constatat că ato-

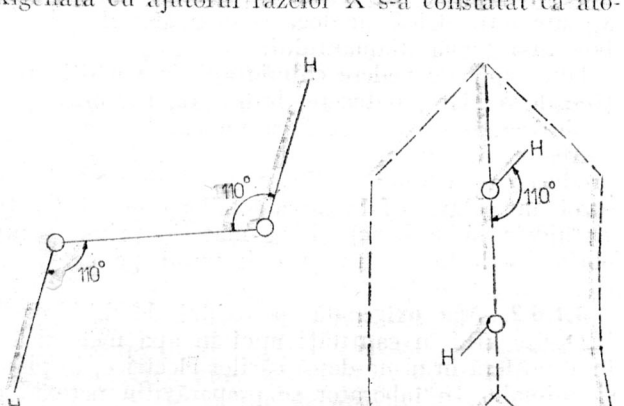


Fig. 6 Structura moleculară a apei oxigenate.

mii de oxigen din aceeași moleculă sînt uniți între ei printr-o singură legătură covalentă, nepolară, numită legătura *peroxo*, distanța dintre ei fiind de 1,49 Å. Legăturile O—H sînt polare și fac cu astfel de legătură unghiuri egale cu 110° (fig. 6, *a*). Ambele legături H—O fac parte din plane perpendiculare între ele (fig. 6,*b*). Datorită caracterului polar al

legăturilor H—O și sub influența moleculelor apei, apa oxigenată ionizează:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + [HO_2]^-$$

$$[HO_2]^- + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + O_2^{2-}$$

punînd în libertate ioni de hidroniu. De aceea apa oxigenată poate fi considerată ca avînd un caracter acid, sărurile ei fiind de două feluri: *hidroperoxizi* ($NaHO_2$, KHO_2 etc) și *peroxizi* (Na_2O_2, K_2O_2 etc.). Apa oxigenată se descompune cu degajare de căldură:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2; \quad \Delta H = -46{,}94 \text{ kcal/mol}$$

Descompunerea apei oxigenate la temperatură obișnuită este lentă: soluția ei diluată poate fi păstrată vreme îndelungată. Soluțiile ei concentrate și apa oxigenată în stare pură se descompun la cald cu explozie. Apa oxigenată poate fi descompusă chiar la temperatura obișnuită în prezența unor catalizatori ca alcaliile, MnO_2, negrul de platină, praful de sticlă sau de cărbune, sărurile de fier sau de cupru, precum și enzima numită *catalază* care există atît în sînge (catalază sanghină) cît și în salivă (catalază salivară), precum și în alte sucuri animale și vegetale.

Cînd apa oxigenată acționează ca oxidant, fiecare atom de oxigen din molecula acesteia trece de la numărul de oxidare $+1$ la numărul de oxidare -2:

$$(H^{+1})_2\,(O^{-1})_2 + 2e^- = (H^{+1})_2\,O^{-2} + O^{-2}$$

Cînd apa oxigenată acționează ca reducător, fiecare atom de oxigen din molecula acesteia trece de la numărul de oxidare -1 la numărul de oxidare zero (adică se degajă oxigen molecular):

$$(H^{+1})_2\,(O^{-1})_2 - 2e^- = 2H^{+1} + O_2^0$$

Apa oxigenată acționînd ca oxidant, oxidează HI la I_2:

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O$$

PbS la $PbSO_4$:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

HNO_2 la HNO_3:

$$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$$

și H_2SO_3 la H_2SO_4:

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

Apa oxigenată oxidează și unele substanțe organice și, de aceea, soluția ei apoasă este folosită la albirea părului, penelor, blănurilor și fibrelor textile, precum și ca bactericid în medicină.

Apa oxigenată acționează ca reducător numai în prezența unui oxidant mai puternic decît ea ca, de exemplu, oxidul de argint:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

sau permanganatul de potasiu:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

4.2. Sulful. Acest nemetal, numit și pucioasă, se află în natură atît în stare elementară (Sicilia, Texas etc.) cît și sub formă de compuși: *hidrogen sulfurat*, H_2S, *dioxid de sulf*, SO_2, *pirită*, FeS_2, *calcopirită*, $CuFeS_2$, *galenă*, PbS, *blendă*, ZnS, *ghips*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *anhidrită*, $CaSO_4$, *baritină*, $BaSO_4$, *celestină*, $SrSO_4$ etc.

Sulful există și în compoziția unor substanțe organice ca *tiolii* (mercaptanii), *disulfurile*, *tioeterii*, *sulfamidele*, *proteinele* cu excepția *protaminelor*.

Sulful elementar, aflat la suprafața pămîntului (Sicilia), este extras prin topire în cuptoare circulare, înclinate, numite *calcheroni*. Sulful astfel obținut conține impurități care sînt îndepărtate prin distilare

Sulful elementar, aflat la 100—250 m adîncime (Texas), se extrage cu vapori de apă supraîncălziți (procedeul F r a s c h). În acest scop se introduc pînă la zăcămîntul de sulf sonde formate din trei țevi concentrice (fig. 7). Prin țeava exterioară *(a)* se

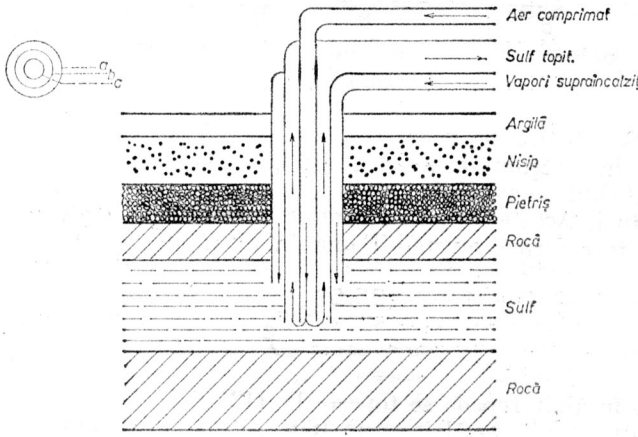
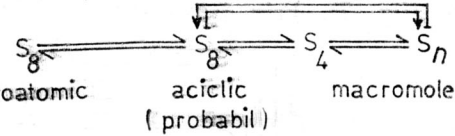


Fig. 7 Procedeul F r a s c h.

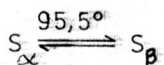
injectează vapori de apă supraîncălziți (160—170°) sub presiune care, ajungînd la zăcămîntul respectiv, topesc o parte a acestuia. Prin țeava centrală *(c)* este introdus aer comprimat; sulful topit, amestecat cu apă și aer, este împins de jos în sus prin cea de a doua țcavă concentrică *(b)*. Presiunea exercitată de sus în jos împinge sulful topit, care erupe ca o sondă. De aceea această metodă este cunoscută și sub numele de *procedeul sondelor*. Sulful obținut prin acest procedeu conținînd 99,6% sulf, nu mai trebuie rafinat.

Sulful este solid la temperatură obișnuită, este galben, sfărîmicios, rău conducător de căldură și electricitate, are un miros caracteristic și densitate mică ($\rho = 2{,}07$) și se dizolvă ușor în disulfură de carbon.

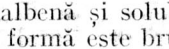
Se prezintă în următoarele forme alotrope: sulf *octoatomic*, $S_8(S_\lambda)$, sulf *macromolecular*, $S_n(S_\mu)$ și sulf *tetraatomic*, S_4, în echilibru între ele în sulful topit:



S_8 este *dimorf*, deoarece cristalizează în două forme: S_α în sistemul rombic, stabil pînă la 95,5° și S_β în sistemul monoclinic, stabil deasupra acestei temperaturi. Aceste forme se numesc *enantiotrope*, deoarece se transformă reversibil una în alta:



S_α încălzit repede se topește la 112° și S_β la 118,95°. Sulful topit, încălzit peste 160°, se închide la culoare și devine din ce în ce mai viscos, peste 250° viscozitatea se micșorează treptat, la 400° dispare, iar la 444,6° sulful fierbe. Sulful încălzit la această temperatură, turnat în apă rece, se transformă într-o masă elastică, de culoare brună, numită sulf *plastic*, care se dizolvă parțial în disulfură de carbon. Această proprietate se datorește existenței în sulful plastic a celor două forme alotrope: S_λ și S_μ care sînt în echilibru:



Prima formă este galbenă și solubilă în disulfură de carbon, iar cealaltă formă este brun-roșcată și practic insolubilă în acest solvent.

Sulful este puțin reactiv la temperatură obișnuită, însă la temperaturi ridicate se combină cu toate elementele, exceptînd azotul, aurul, platina și gazele monoatomice.

Figura 8 reprezintă molecula sulfului octoatomic. Numărul atomilor din moleculele sulfului scade odată cu creșterea temperaturii. De exemplu, în vaporii de sulf se află molecule cu un număr diferit de atomi: S_8, S_6, S_4, S_2, iar peste 2000° toate aceste molecule

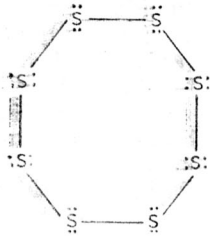
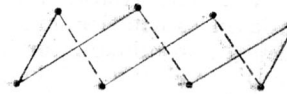
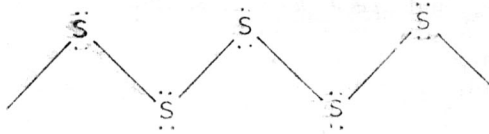


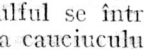
Fig. 8 Reprezentare a moleculei S_8.



trec în atomi liberi. La trecerea sulfului cristalin în sulf plastic moleculele ciclice, octoatomice, se desfac, reunindu-se în macromolecule aciclice, relativ lungi:



La revenirea sulfului plastic în sulf cristalin macromoleculele aciclice se transformă în lanțuri scurte care, prin reciclizare, trec în molecule ciclice, octoatomice. L. P a u l i n g consideră că molecula diatomică a sulfului are o structură analogă celei a oxigenului:



Din sulf se obțin dioxid de sulf, disulfură de carbon, coloranți etc. Sulful se întrebuințează, de asemenea, la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea cbonitei și, amestecat cu clorat de potasiu și cărbune, la fabricarea prafului de pușcă.

Sub formă de floare de sulf, obținută prin desublimarea vaporilor acestui element, se întrebuințează ca *laxativ* și *purgativ*, ca *expectorant* în bronșite cronice, ca *antiparazitar extern*, mai ales împotriva scabiei, precum și în diferite *dermatoze* (boli de piele).

4.2.1. Compușii principali ai sulfului.

4.2.1.1. Compuși ai sulfului cu hidrogenul. În acest grup intră *hidrogenul sulfurat* (monosulfanul), H_2S și *hidrogenii polisulfurați* (polisulfanii), H_2S_n.

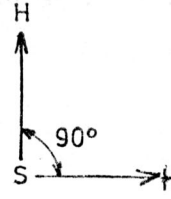
4.2.1.1.1. Hidrogenul sulfurat în stare liberă se află în cantități mici în aer ca rezultat al putrezirii dejecțiilor animale, iar în cantități mai mari în emanațiile vulcanice și în apele sulfuroase.

Se prepară din sulfură de fier (II) și acid clorhidric în aparatul K i p p:

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2$$

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, toxic, cu miros de ouă alterate. De fapt astfel de ouă miros a hidrogen sulfurat. Mai dens decît aerul ($d = 1{,}19$), se lichefiază la $-61°$ și se solidifică la $-86°$. Se dizolvă în apă, dînd *apa de hidrogen sulfurat*, numită și *acid sulfhidric* din cauza caracterului ei acid.

Hidrogenul sulfurat are o moleculă polară, în care momentul electric $\mu = 0{,}93\ D$, unghiul dintre covalențele sulfului fiind de 90°:



și distanța S—H de 1,34 Å.

Prin încălzire se descompune în elemente:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S$$

iar prin ardere în aer, hidrogenul este oxidat la apă (în stare de vapori) și sulful la dioxid:

$$H_2S + 3/2O_2 = H_2O + SO_2$$

Cu majoritatea metalelor hidrogenul sulfurat dă sulfuri. De exemplu, argintul se înnegrește în prezența sa, deoarece se formează sulfura diargentică:

$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$$

care este neagră.

H_2S este oxidat de halogeni la sulf:

$$H_2S + X_2 = 2HX + S$$

De aceea apa de clor, proaspăt preparată, este utilizată la inhalații în cazul intoxicației cu hidrogen sulfurat.

Hidrogenul sulfurat reduce, la rîndul lui, dioxidul de sulf din emanațiile vulcanice la sulf, care se depune:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

Acidul sulfhidric ionizează în două trepte:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \text{ (în soluții foarte diluate)}$$

Sărurile acidului sulfhidric, numite sulfuri, se obțin prin neutralizare cu baze în două etape. De exemplu, cu NaOH se formează inițial sulfură acidă de sodiu:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$

care trece în cealaltă etapă în sulfură neutră:

$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

Sulfuri se formează și cu oxizii bazici:

$$H_2S + PbO = PbS + H_2O$$

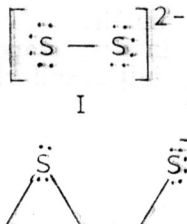
sau cu unele săruri:

$$H_2S + CuSO_4 = CuS + H_2SO_4$$

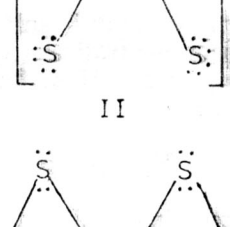
Hidrogenul sulfurat este un reactiv utilizat în laborator, deoarece majoritatea sulfurilor metalelor grele fiind insolubile în apă, se depun sub forma unor precipitate colorate. De exemplu, FeS, CuS, PbS sînt negre, Sb_2S_3 portocalie, CdS și As_2S_3 galbene, MnS roză, iar ZnS este albă. Fac excepție în privința solubilității sulfurile acide și sulfurile neutre alcaline care sînt solubile în apă și hidrolizează. De exemplu, soluția apoasă a sulfurii de sodiu are reacție bazică datorită hidrolizei:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$$

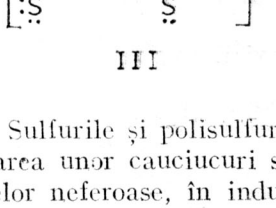
Prin fierberea unei soluții de Na_2S cu sulf se obțin *polisulfuri de disodiu* (Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 și Na_2S_5), în care ionii de *disulfură* (I), *trisulfură* (II), *tetrasulfură* (III) și *pentasulfură* (IV) au următoarele structuri analoge:



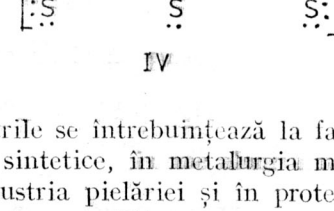
I



II



III



IV

Sulfurile și polisulfurile se întrebuințează la fabricarea unor cauciucuri sintetice, în metalurgia metalelor neferoase, în industria pielăriei și în protecția plantelor împotriva unor paraziți.

4.2.1.2. Oxizii sulfului. Sulful dă cu oxigenul: *monoxidul de disulf*, S_2O, *monoxidul de sulf*, SO, *trioxidul de disulf*, S_2O_3, *dioxidul*, SO_2, *trioxidul*, SO_3, *heptoxidul de disulf*, S_2O_7 și *tetroxidul*, SO_4, dintre care numai SO_2 și SO_3 sînt anhidride, iar S_2O_7 și SO_4 sînt peroxizi.

4.2.1.2.1. Dioxidul de sulf. Este prezent în emanațiile vulcanice și în atmosfera orașelor industriale, drept urmare a arderii cărbunilor care conțin sulf.

În laborator se prepară prin acțiunea acidului sulfuric asupra unei soluții de sulfit acid de sodiu:

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2SO_3$$
$$H_2O \quad SO_2$$

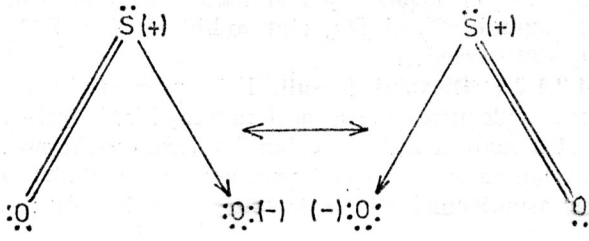
În industrie se obține prin prăjirea piritei în *strat fluidizat:*

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

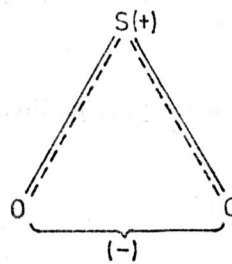
În acest procedeu minereul fin granulat, amestecat cu aer preîncălzit, este introdus în cuptor, unde se află un contracurent de aer care îl menține în suspensie în timpul arderii, asigurîndu-i-se astfel o prăjire practic integrală. Acest procedeu de mare randament se utilizează la Uzina de superfosfați și acid sulfuric de la Năvodari și la Combinatele chimico-metalurgice de la Copșa Mică și Baia Mare pentru prăjirea blendei.

Dioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înecăcios, mai dens decît aerul ($d = 2{,}93$) care fierbe la $-10°$ și se solidifică la $-75{,}4°$. Dioxidul de sulf lichid fiind un solvent selectiv al benzenului, este utilizat la rafinarea benzinei în metoda L. Edeleanu.

Molecula dioxidului de sulf este diamagnetică și polară, avînd o structură intermediară (de rezonanță) III între structurile limită I și II:



I II



III

Dioxidul de sulf este un reducător puternic, deoarece sulful trece de la numărul de oxidare +4 la +6. De aceea reduce hipoazotida la oxid de azot:

$$S^{+4}O_2 + N^{+4}O_2 = S^{+6}O_3 + N^{+2}O$$

și permanganatul de potasiu la sulfat de mangan:

$$5S^{+4}O_2 + 2KMn^{+7}O_4 + 2H_2O = 2Mn^{+2}S^{+6}O_4 + \\ + K_2S^{+6}O_4 + 2H_2S^{+6}O_4$$

soluția violetă a permanganatului de potasiu fiind decolorată de dioxidul de sulf. Acest gaz reduce, de asemenea, acidul azotic la oxid de azot:

$$S^{+4}O_2 + 2HN^{+5}O_3 = H_2S^{+6}O_4 + 2N^{+2}O$$

În unele reacții dioxidul de sulf se comportă și ca oxidant, oxidînd la cald hidrogenul la apă:

$$S^{+4}O_2 + 2H_2 = 2H_2O + S^0$$

și carbonul la oxid de carbon:

$$S^{+4}O_2 + 2C^0 = 2C^{+2}O + S^0$$

Dioxidul de sulf gazos se întrebuințează la fabricarea acizilor sulfuros și sulfuric, la decolorarea fibrelor textile și penelor, la albirea pastei de hîrtie, la tratarea fructelor înainte de conservare, la dezinfectarea butoaielor de vin înainte de folosire, iar în stare lichidă ca dizolvant selectiv și la frigorifere, deoarece prin evaporare coboară temperatura.

Din punct de vedere biochimic dioxidul de sulf are o acțiune nocivă atît asupra aparatului respirator al animalelor cît și asupra plantelor. În regiunile industriale unde se utilizează drept combustibili

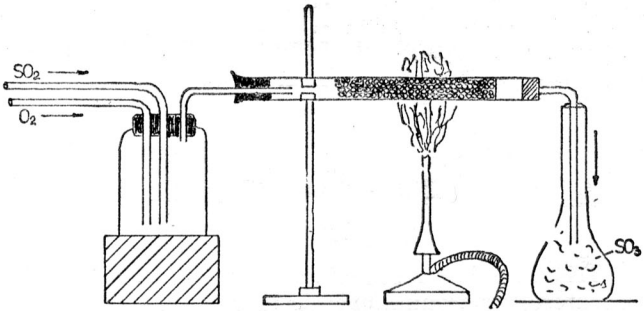
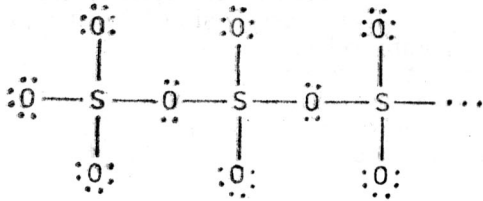


Fig. 9 Obținerea trioxidului de sulf în laborator din oxigen și dioxid de sulf în prezența azbestului platinat la 450°.

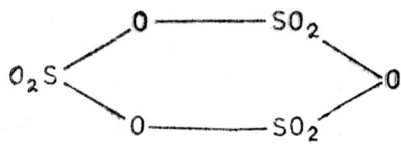
cărbuni cu un conținut apreciabil (1—2%) de sulf, atmosfera conține dioxid de sulf, care reprezintă unul dintre cei mai activi factori de poluare a aerului.

4. 2. 1. 2. 2. **Trioxidul de sulf.** În laborator se prepară prin trecerea unui amestec de dioxid de sulf și oxigen printr-un tub de sticlă în prezența azbestului platinat la 450° (fig.9).

Prin răcire puternică trioxidul de sulf format la început în stare de vapori se solidifică, dînd o masă albă, cristalină care fumegă în aer. Acidul sulfuric fumans (H_2SO_4 cu un exces de SO_3) dă prin distilare trioxid de sulf în stare pură. Acest oxid în stare solidă se prezintă în trei forme diferite: α, β și γ. Formele α și β sînt polimeri aciclici ai trioxidului de sulf, $(SO_3)_n$, iar forma γ este trimerul său ciclic $(SO_3)_3$. Despre cele patru structuri limită ale trioxidului de sulf s-a vorbit în alt loc. Polimerii aciclici ai trioxidului de sulf sînt reprezentați prin formula structurală I și trimerul său ciclic prin formula structurală II:



I



II

Trioxidul de sulf se mai numește anhidridă sulfurică, deoarece, reacționînd energic cu apa, dă acid sulfuric:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Prin dizolvarea trioxidului de sulf în exces în acid sulfuric se obține acid sulfuric anhidru (acid pirosulfuric, acid sulfuric fumans sau oleum):

$$SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$$

Trioxidul de sulf servește la fabricarea acidului sulfuric fumans, în industria coloranților și ca substanță fumigenă pentru camuflarea unor obiective.

4.2.1.2.3. Oxoacizii sulfului. Principalii oxoacizi ai sulfului sînt: acidul sulfuros, H_2SO_3, acidul sulfuric, H_2SO_4 și acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$.

4.2.1.2.3.1. Acidul sulfuros. Se obține prin dizolvarea dioxidului de sulf în apă:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Acest acid este un reducător puternic, deoarece prin oxidare dă acid sulfuric:

$$2H_2S^{4+}O_3 + O_2 = 2H_2S^{+6}O_4$$

Decolorează soluția violetă de permanganat de potasiu, deoarece ionii MnO_4^- trec în ioni Mn^{2+}, colorează în verde soluția portocalie de dicromat, deoarece ionii $Cr_2O_7^{2-}$ trec în ioni Cr^{3+} și decolorează apa de brom galben-brună prin trecerea moleculelor de brom Br_2° în ioni Br^-:

$$Br_2^\circ + H_2S^{+4}O_3 + H_2O = H_2S^{+6}O_4 + 2HBr^{-1}$$

Acidul sulfuros ionizează în două trepte:

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

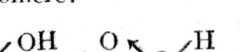
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

și, de aceea, sulfiții sînt de două feluri: sulfiți *acizi*, M^IHSO_3, solubili în apă și sulfiți *neutri*, $M_2^ISO_3$, greu solubili. Sulfiții în soluție apoasă se oxidează în aer la sulfați. Sulfiții acizi ai metalelor alcaline trec mai ales prin încălzire în *pirosulfiți* (numiți impropriu *metabisulfiți*):

$$2NaHSO_3 \rightleftharpoons Na_2S_2O_5 + H_2O$$

care în soluție apoasă trec din nou în sulfiți acizi.

Acidul sulfuros se reprezintă prin următoarele formule structurale izomere:



O

iar ionul sulfit SO_3^{2-} sau $[OSO]^{2-}$ are forma unei piramide triunghiulare cu atomul de sulf în vîrf.

4.2.1.2.3.2. **Acidul sulfuric.** Acest acid se obține prin: *procedeul de contact* și *procedeul cu nitroză*.

a) Obținerea acidului sulfuric prin *procedeul de contact*. În figura 10 este reprezentată schema instalației

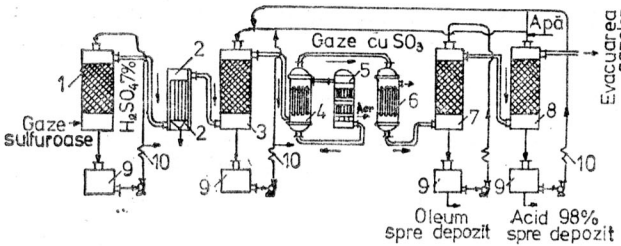


Fig. 10 Reprezentare schematică a instalației pentru obținerea acidului sulfuric prin procedeul de contact.

pentru obținerea acidului sulfuric prin astfel de procedeu. Gazele sulfuroase sînt desprăfuite în *camerele de desprăfuire*, purificate în *turnul de purificare (1)* prin spălare repetată în contracurent cu o soluție de H_2SO_4 7% și uscate apoi cu acid sulfuric concentrat în *turnul de uscare (3)*. Astfel sînt îndepărtate impuritățile și mai ales unii compuși ai arsenului, care ar otrăvi catalizatorul, blocîndu-i centrele active. Gazele uscate sînt încălzite în *schimbătoarele de căldură (4* și *6)* și trecute peste catalizator (V_2O_5,Fe_2O_3 sau azbest platinat) în soba de contact *(5)*, unde are loc reacția:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons^{(V_2O_5)} 2SO_3$$

În cursul acestei reacții catalizate temperatura trebuie să fie de 430—450°. Trioxidul de sulf rezultat trece apoi în schimbătorul de căldură, unde cedează căldura gazelor care urmează să intre în soba de contact, iar de aici trece în *turnurile de absorbție (7,8)*, unde este absorbit de acidul sulfuric concentrat. Astfel se obține acid sulfuric foarte concentrat

(98% H_2SO_4) și acid sulfuric anhidru. Deoarece în acest procedeu oxidarea SO_2 la SO_3 are loc pe suprafața catalizatorului, procedeul respectiv se numește de contact. În țara noastră acest procedeu se aplică la uzinele și combinatele chimice de la Cîmpinița, Valea Călugărească, Baia Mare, Copșa Mică, Orașul Victoria, Turnu-Măgurele și Năvodari.

b) Obținerea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză.

Oxidarea SO_2 la SO_3 cu NO_2 și N_2O_3 are loc cu ajutorul oxigenului din aer și al apei:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

$$NO + 1/2O_2 = NO_2$$

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$$

Prin urmare, NO_2 și N_2O_3 oxidează SO_2 la acid sulfuric, fiind reduși la NO. În industrie această oxidare are loc în turnul Glover, căptușit cu plăci de plumb și umplut cu gresie sau alt material poros. La partea de sus a turnului este pulverizată o soluție de oxizi de azot în H_2SO_4, numită „nitroză", preparată în *turnul de absorbție* Gay-Lussac care reprezintă ultima parte a instalației. Componentul principal al nitrozei este *acidul nitrozilsulfuric* (sulfatul acid de nitrozil), $ONHSO_4$, care se descompune în turnul Glover:

$$2ONHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

oxizii de azot dau cu apa acid azotos:

$$NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$$

iar SO_2 din gazele sulfuroase se combină cu apa, dînd acidul sulfuros:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Acesta, la rîndul lui, reacționează cu HNO_2:

$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

În rezervorul de plumb de la baza turnului Glover se adună *acidul de turn* (H_2SO_4 75–78%). Restul gazelor, alcătuit din dioxid de sulf, oxizi de azot și

aer, se ridică la partea superioară a turnului, unde este răcit sub 100° de nitroza care intră și trece în camerele de plumb. Aici are loc oxidarea NO la NO_2:

$$NO + 1/2O_2 = NO_2$$

care, în prezența apei reci pulverizată în camere sub formă de ploaie fină, oxidează SO_2 la H_2SO_4:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Rezultă *acid de camere* (60—70% H_2SO_4) care se adună la partea inferioară a camerelor. Gazele ieșite din camerele de plumb care conțin numai oxizi de azot, pătrund de jos în sus în turnul Gay-Lussac. La partea de sus a acestui turn curge sub formă de ploaie fină acid sulfuric adus din turnul Glover. Oxizii de azot dau cu acidul sulfuric *acid nitrozil-sulfuric:*

$$\underbrace{NO + NO_2}_{N_2O_3} + 2H_2SO_4 = 2ONHSO_4 + H_2O$$

care este trimis apoi în turnul Glover pentru stropirea gazelor sulfuroase.

Procedeul camerelor de plumb fiind costisitor, avînd o productivitate mică și dînd un acid sulfuric mult mai diluat decît cel obținut prin procedeul de contact, a fost aproape părăsit.

Acidul sulfuric în stare pură este un lichid incolor, vîscos. Formează cu apa următorii hidrați: $H_2SO_4 \cdot H_2O$ care cristalizează la 8,5°, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ care cristalizează la —38° și $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ care cristalizează la —27°. Acidul sulfuric de 98,2% are densitatea 1,84 și fierbe la 338°.

Acidul sulfuric de 98,2% este un amestec azeotrop. Prin dizolvare în apă degajă multă căldură ($\Delta H = -20{,}4$ kcal/mol) datorită hidratării ionilor rezultați. Deoarece cantitatea de căldură degajată este mare, *la prepararea soluțiilor apoase de acid sulfuric, totdeauna acesta trebuie turnat în cantități mici în apă, amestecîndu-se continuu.* Fiind foarte avid de apă, acidul sulfuric este utilizat ca *deshidratant* în laborator.

Substanțele organice sînt carbonizate de acidul sulfuric, deoarece acesta se combină cu hidrogenul și oxigenul din compoziția lor sub formă de apă, rămînînd astfel numai carbonul și eventual celelalte elemente existente; carbonul liber fiind negru, înnegrește și celelalte elemente rămase.

Acidul sulfuric fiind un acid tare, în soluții apoase diluate este practic complet ionizat:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

Ionul sulfat, SO_4^{2-}, se recunoaște în analiza calitativă cu ajutorul ionului Ba^{2+}. Astfel, dacă în acidul sulfuric diluat sau în soluția unui sulfat, se introduc cîteva picături dintr-o soluție de clorură de bariu, se formează un precipitat alb de sulfat de bariu, practic insolubil.

Cu metalele situate înaintea hidrogenului în seria de activitate acidul sulfuric reacționează în soluție diluată, eliberîndu-se hidrogen. De exemplu, în reacția cu zincul se formează sulfat de zinc cu degajare de hidrogen:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Cu metalele situate după hidrogen în seria de activitate acidul sulfuric reacționează numai în soluție concentrată cu degajare de dioxid de sulf și formare de apă. Acidul sulfuric cedează oxigen, comportîndu-se ca un oxidant. În reacțiile cu astfel de metale atomul de sulf trece de la numărul de oxidare +6 la numărul de oxidare + 4:

$$H_2S^{+6}O_4 = H_2S^{+4}O_3 + O$$
$$H_2S^{+4}O_3 = S^{+4}O_2 + H_2O$$

De exemplu, în reacția cuprului la cald cu acidul sulfuric concentrat oxigenul eliberat oxidează metalul la oxid, care reacționează cu altă cantitate de acid sulfuric:

$$Cu + O = CuO$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Prin urmare, atomul de cupru prin cedarea a doi electroni se oxidează, iar sulful primind electronii cedați se reduce:

$$Cu^{0} + H_2S^{+6}O_4 + H_2SO_4 = S^{+4}O_2 + Cu^{+2}SO_4 + 2H_2O$$

Astfel, dacă într-o eprubetă în care se află acid sulfuric concentrat se introduce strujitură de cupru și se încălzește, se degajă dioxid de sulf; dacă, după răcire, în eprubetă se toarnă puțină apă, soluția va avea o culoare albastră, caracteristică ionilor de cupru (II).

Acidul sulfuric reacționează cu oxizi bazici, cu baze sau săruri, dînd sulfați:

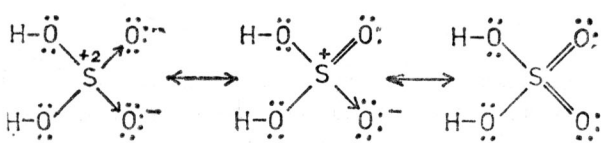
$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

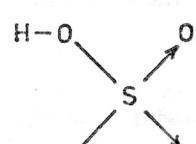
Acidul sulfuric este unul dintre produsele cele mai însemnate din industria chimică, deoarece se întrebuințează la fabricarea unor acizi (HCl, HNO_3, H_2CO_3, H_3PO_4 etc.), a unor coloranți, uleiuri, insecticide, îngrășăminte agricole, la rafinarea unor produse petroliere etc.

Cu ajutorul razelor X s-a dovedit că în molecula acidului sulfuric atomii de oxigen se află în vîrfurile unui tetraedru regulat cu atomul de sulf în centrul său, distanța S—O fiind de 1,51 Å. Structura moleculei acidului sulfuric este intermediară între următoarele structuri limită în rezonanță:



I II III

De regulă se utilizează pentru acidul sulfuric și formula (IV):



IV

a cărei structură este echivalentă cu structura I. În timp ce în structura I la formarea legăturilor participă orbitalii 3*s* și 3*p*, în structurile II și III iau parte și orbitalii 3*d*.

4.2.1.2.3.3. Acidul tiosulfuric. Se obține pe cale sintetică prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra trioxidului de sulf în soluție eterică:

$$H_2S + SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_3$$

sau prin acțiunea acidului clorhidric asupra unor tiosulfați:

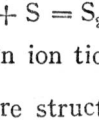
$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S_2O_3$$

iar tiosulfații, $M_2^IS_2O_3$, rezultă prin fierberea sulfiților cu sulf:

$$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}$$

trecerea ionului sulfit în ion tiosulfat fiind un proces de oxidare.

Ionul de tiosulfat are structura:



în care numărul de oxidare al atomului de sulf central este +6, iar cel al atomului de sulf legat este —2, ca și cel al atomilor de oxigen.

Tiosulfatul dis dic, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, numit impropriu și hiposulfit de sodiu, este cea mai cunoscută sare

a acidului tiosulfuric. Solubil în apă, reacționează cu iodul, trecînd în *tetrationat disodic*, $Na_2S_4O_6$:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2^0 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Pe această reacție se bazează metoda volumetrică a *iodometriei*, adică iodul este titrat cu o soluție de tiosulfat disodic de titru cunoscut conform ecuației amintite.

Tiosulfatul disodic este utilizat la înlăturarea clorului din țesăturile care au fost înălbite cu acest halogen:

$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O + 4Cl_2 = 2HSO_4^- + 8HCl$$

De aceea tiosulfatului disodic i se mai spune *anticlor*. Această sare se utilizează și ca *fixator* în fotografie, deoarece îndepărtează AgBr neatacată de razele ultraviolete din spectrul solar.

4.3. Selenul și compușii lui principali. Selenul (de la grecescul *selene*, lună) se află în natură în cantități foarte mici în unele sulfuri ca blenda, pirita și calcopirita. De aceea la prăjirea acestor sulfuri în fabricile de acid sulfuric selenul se depune în camerele de desprăfuire și în nămolul camerelor de plumb. Sub acțiunea acidului sulfuric selenul din acest nămol trece în *acid selenos*, H_2SeO_3 și în *acid selenic*, H_2SeO_4. Prin tratarea acidului selenos cu dioxid de sulf se obține *selenul roșu* (Se_8), una dintre formele alotrope ale acestui element. În afară de selenul roșu se cunosc: *selenul amorf* (brun), *selenul sticlos* (probabil macromolecular) și *selenul cenușiu* (metalic). Selenul cenușiu este bun conducător de electricitate. Electroconductibilitatea sa crește de circa 1000 de ori la lumină și scade la întuneric. Acest fenomen se bazează pe faptul că în cursul iradierii cu raze luminoase vizibile, electronii primind energie trec pe nivelele superioare ale atomilor, fără însă a părăsi suprafața selenului cenușiu. De aceea față de razele luminoase această formă alotropă se comportă ca *semiconductor*. Dacă însă iradierea este efectuată cu raze ultraviolete,

a căror energie este mai mare decît cea a razelor luminoase vizibile, are loc emisie de electroni (efect fotoelectric).

Selenul se întrebuințează la construirea *celulelor fotoelectrice* și a *redresoarelor de curent alternativ.*

Compușii principali ai selenului sînt: *acidul selenhidric*, H_2Se (gaz cu miros mai neplăcut și mai toxic decît H_2S); *Dioxidul de selen* (anhidrida selenoasă), SeO_2 (cristale albe) care cu apa dă acid selenos (cristale higroscopice). Acidul selenos este oxidat de clor la acid selenic H_2SeO_4:

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl$$

Acidul selenic este cristalizat (*p.t.* 57°) și sărurile sale, numite *selenați*, $M^I_2SeO_4$, sînt izomorfe cu sulfații.

Compușii selenului sînt foarte toxici.

4.4. Telurul și compușii lui principali. Telurul (de la latinescul *tellus*, pămînt) a fost denumit astfel de chimistul german Martin Heinrich Klaproth în 1789, după descoperirea lui în unele minereuri din Transilvania ca *silvanita*, $AuAgTe_4$ și *hessita*, Ag_2Te, din zăcămintele de la Săcărîmb și Baia de Arieș. Telurul se prezintă ca o pulbere amorfă, de culoare brună, numită *telur amorf* și *telur metalic*, argintiu. Forma alotropă metalică a telurului este însă de circa 100 000 de ori mai puțin electroconductibilă decît argintul.

Compușii principali ai telurului sînt: *hidrogenul telurat*, H_2Te, (gaz cu miros neplăcut, mai toxic decît H_2Se), *dioxidul de telur* (anhidrida teluroasă), TeO_2, cristalizat, care se dizolvă în alcalii, dînd *telurîți*, $M^I_2TeO_3$, care sînt săruri ale *acidului teluros*, H_2TeO_3 (acid foarte slab care nici nu înroșește turnesolul); *trioxidul de telur*, TeO_3 și *acidul teluric*, H_6TeO_6 sau $Te(OH)_6$. Acest acid este hexabazic, cele șase grupe OH fiind situate în vîrfurile unui octaedru regulat, în centrul căruia se află atomul de telur. Sărurile acidului teluric se numesc *telurați* și cei mai cunoscuți sînt: Ag_6TeO_6 și Hg_3TeO_6.

4.5. **Poloniul** sau Radiul F a fost primul element radioactiv, descoperit de către Maria Curie și Pierre Curie în 1898, în pechblenda de la Ioachimstahl. Poloniul este extras, de regulă, din reziduurile pechblendei după separarea radiului. Perioada de înjumătățire τ a poloniului este de numai 140 zile, acesta fiind mult mai radioactiv decît radiul. Prin dezintegrare α radioactivă poloniul trece în izotopul 206 al plumbului:

$$^{210}_{84}Po - {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb$$

Izotopul $^{206}_{82}Pb$, numit și radiu, G, este ultimul element din seria uraniului.

Probleme

1. Să se calculeze cantitatea de oxid roșu de mercur pentru ca oxigenul degajat prin descompunerea termică a acestuia să oxideze 165 *g* magneziu.

Rezolvare.

$$2HgO = 2Hg + O_2$$
$$2 \cdot 216{,}6\ g \qquad 16\ g$$
$$2 \cdot 24{,}3\ g\ Mg \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 16\ g\ O_2$$
$$165\ \text{„}\ \text{„} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{165 \cdot 16}{2 \cdot 24{,}3} = 56{,}37\ g\ O_2$$

$$16\ g\ O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2 \cdot 216{,}6\ g\ HgO$$
$$56{,}37\ \text{„}\ \text{„} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\ \text{„}$$

de unde $$x = \frac{56{,}37 \cdot 2 \cdot 216{,}6}{16} = 1{,}526\ kg\ HgO$$

2. Pentru obținerea a 100 *g* peroxid de hidrogen să se calculeze cantitatea de peroxid de sodiu și cea de acid sulfuric de concentrație 32% intrate în reacție.

Rezolvare.

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$
$$78\ g \qquad 98\ g \qquad 34\ g$$

34 g H_2O_2 ..... 78 g Na_2O_2
100 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{100 \cdot 78}{34} = 229{,}41\ g\ Na_2O_2$$

34 g H_2O ..... 98 g H_2SO_4
100 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{100 \cdot 98}{34} = 288{,}23\ g\ H_2SO_4$$

32 g H_2SO_4 ..... 100 g. sol. H_2SO_4 32%
288,23 „ „ ..... x sol. „

de unde $$x = \frac{288{,}23 \cdot 100}{32} = 900{,}71\ g\ \text{sol. } H_2SO_4\ 32\%$$

3. Să se calculeze cantitatea de ozon necesară pentru oxidarea a 100 *g* sulfură de plumb în sulfat de plumb și cantitatea de oxigen rezultată.

Rezolvare.

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$
$$239\ g \quad 4.48 \qquad 4 \cdot 32$$

239 g PbS ..... 4 · 48 g O_3
100 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{100 \cdot 4 \cdot 48}{239} = 80{,}33\ g\ O_3$$

239 g PbS ..... 4.32 g O_2
100 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{100 \cdot 4 \cdot 32}{239} = 53{,}55\ g\ O_2$$

4. Să se calculeze masa sulfurii de cupru (I) rezultată prin arderea 0,9 *g* cupru în vapori de sulf.

Rezolvare.

$$2\,Cu + S = Cu_2S$$
$$2.63\ g \qquad 158 g$$

2.63 *g* Cu.....158 *g* Cu_2S
0,9 „ „ ..... *x* „ „

de unde $$x = \frac{0{,}9 \cdot 158}{2 \cdot 63} = 1{,}128\ g\ Cu_2S$$

5. Să se calculeze volumul dioxidului de sulf absorbit de 750 cm^3 soluție care conține 40 *g* hidroxid de sodiu la litru.

Rezolvare.

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$
$$40\ g \qquad 22{,}4\ l$$

1 000 cm^3 soluție NaOH.....40 *g* NaOH
750 „ „ „ ..... *x* „ „

de unde $$x = \frac{750 \cdot 40}{1\,000} = 30\ g\ NaOH$$

40 *g* NaOH.....22,4 *l* SO_2
30 „ „ ..... *x* „ „

de unde $$x = \frac{30 \cdot 22{,}4}{40} = 16{,}8\ l\ SO_2$$

6. Știindu-se că masa unui precipitat de sulfat de bariu, spălat și uscat, cîntărește 40 *g*, să se calculeze cantitatea de acid sulfuric la litru din soluția utilizată.

Rezolvare.

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$$
$$98\ g \qquad\qquad 233\ g$$

$$233\ g\ BaSO_4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 98\ g\ H_2SO_4$$
$$40\ \text{„}\quad \text{„} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad \text{„}$$

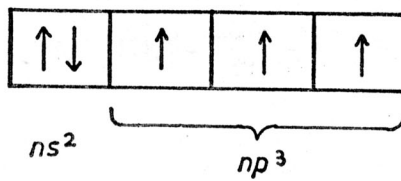
de unde $$x = \frac{40 \cdot 98}{233} = 16{,}82\ g\ H_2SO_4$$

$$98\ g\ H_2SO_4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1\ l\ H_2SO_4$$
$$16{,}82\ \text{„}\quad \text{„} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ \text{„}\quad \text{„}$$

de unde $$x = \frac{16{,}82}{98} = 0{,}171\ l\ H_2SO_4$$

GRUPA V*a*

În grupa V*a* intră elementele azot, fosfor, arsen, stibiu (antimoniu) și bismut. Electronii lor de valență sînt repartizați astfel:



Azotul are molecula diatomică. În stare gazoasă moleculele fosforului, arsenului și stibiului sînt tetraatomice și molecula bismutului diatomică. Arsenul, stibiul și bismutul se prezintă în mai multe forme alotrope, dintre care mai des întîlnită este cea metalică.

Stabilitatea hidrurilor scade de la NH_3 la SbH_3, iar BiH_3 este atît de instabilă, încît nu poate fi păstrată mai mult timp, deoarece se descompune.

De la NH_3 și PH_3 se cunosc ionii $[NH_4]^+$, respectiv $[PH_4]^+$, în care numărul de coordinație al azotului și fosforului este 4.

Elementele grupei V*a* formează cu oxigenul oxizi de tipul X_2O_3 și X_2O_5 care sînt anhidride acide. De exemplu, N_2O_3 este *anhidrida azotoasă* și N_2O_5 — *anhidrida azotică;* P_4O_6 — *anhidrida fosforoasă* și P_4O_{10} — *anhidrida fosforică.*

Prin tratarea cu apă a anhidridelor N_2O_3 și N_2O_5 se obțin *acizii azotos* și respectiv *azotic;*

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

Prin tratarea cu apă a anhidridelor P_4O_6 și P_4O_{10} se obțin *acizii fosforos* și respectiv *fosforic*:

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

Odată cu creșterea numărului atomic crește caracterul electropozitiv al elementelor din grupa V*a*. De exemplu, în timp ce N_2O_3 și P_4O_6 sînt anhidride acide, As_4O_6 și Sb_4O_6 au caracter amfoter, iar Bi_2O_3 are caracter bazic accentuat.

Tăria oxoacizilor în care numărul de oxidare al atomului elementului X este 5 scade odată cu creșterea numărului atomic al elementului, de la acidul azotic HNO_3 la acidul bismutic, a cărui compoziție este necunoscută încă.

Chimistul J. Priestley, arzînd cărbune într-un volum limitat de aer, a constatat în 1772 că numai 1/5 din volumul aerului se transformă în „aer fix" (CO_2), solubil în apă de var, iar restul (4/5) nu întreține nici arderea și nici viața. Constatări similare au făcut K.W. Scheele și A. L. Lavoisier, care i-a atribuit numele de azot (de la grecescul *azooticos*, care nu întreține viața). Azotul se mai numește nitrogen (de la *nitrum*, salpetru și *gennan*, a genera).

A L. Lavoisier prin oxidarea mercurului într-o retortă închisă a constatat în 1777 că aerul este un amestec format din aproape 1/5 oxigen și aproape 4/5 azot.

În azotul din aer pe lîngă oxigen se mai află în stare dizolvată și alte gaze ca dioxidul de carbon, gazele monoatomice, precum și vaporii de apă.

Componenții aerului sînt de trei feluri: *permanenți*, *variabili* și *întîmplători*. Componenții permanenți sînt azotul, oxigenul, dioxidul de carbon și gazele monoatomice, cei variabili vaporii de apă și aerosolii (particule fine de substanțe anorganice, polen etc.), iar cei întîmplători amoniacul, dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, oxizi ai azotului etc. Existența în aer a acestor componenți depinde de factori cu totul

întîmplători. De exemplu, prezența amoniacului și a hidrogenului sulfurat se datorește locurilor în care se descompun anumite dejecții; dioxidul de sulf este prezent în atmosfera regiunilor industriale în care se ard cărbuni cu conținut de sulf sau se prăjesc pirita, blenda, calcopirita, iar oxizii azotului se formează în urma descărcărilor electrice care au loc în aer.

Aerul este incolor, inodor, insipid și densitatea sa este egală cu unitatea. Deoarece 1 litru de aer la 0° și 760 mmHg presiune cîntărește 1,293 *g*, masa moleculară a aerului considerat ca substanță unitară este:

$$m = 1{,}293 \times 22{,}4 = 28{,}9$$

Aceeași valoare are și raportul dintre masa moleculară a hidrogenului (2,016) și densitatea sa (0,0696).

Cunoscîndu-se masa moleculară m a unui gaz, densitatea sa în raport cu aerul este:

$$d = \frac{m}{28{,}9}$$

5.1. Azotul. În natură azotul se află liber în aer și sub formă de compuși minerali (amoniac, oxizi ai azotului, azotați etc.) și organici (amine, amide, aminoalcooli, aminofenoli, aminoacizi, proteine etc.). Deși nu întreține viața, azotul este foarte însemnat din punct de vedere biologic împreună cu alte elemente *biogene* (C, H, O, P, S etc), intrînd în compoziția materiei vii.

Azotul se obține prin:

a) distilarea fracționată a aerului lichid (−196°);

b) descompunerea termică a azotitului de amoniu:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

c) trecerea unui curent de aer peste strujitură de cupru incandescentă:

$$aer + Cu = CuO + N_2$$

d) arderea fosforului într-un volum limitat de aer:

$$aer + P_4 = P_4O_{10} + N_2$$

Azotul este un gaz incolor, inodor, insipid, mai ușor decît aerul ($d = 0{,}96$).

Se lichefiază la $-195{,}8°$ și se solidifică la $-210°$. Molecula sa este diatomică. Moleculele azotului și oxidului de carbon avînd cîte 10 electroni:

$$:N\vdots\vdots N: \quad \text{și} \quad :C\vdots\vdots O:$$

sînt *izoelectronice* (izostere), constantele lor fizice fiind aproape egale între ele.

Reactivitatea chimică a azotului, aproape inexistentă la temperatura obișnuită, crește cu temperatura. Astfel, la 450—500° și 300—1 000 *atm*, în prezența unor catalizatori, se combină cu dihidrogenul, dînd amoniac:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

La temperatura arcului electric (2500—3 000°) se combină cu dioxigenul atmosferic, dînd oxid de azot:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

În cuptorul electric (900—1000°) reacționează cu *carbura de calciu* (carbidul), formîndu-se *cianamidă de calciu* (varazot):

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

care se întrebuințează ca îngrășămînt cu azot în agricultură.

Azotul se întrebuințează în industria chimică la fabricarea amoniacului, a acidului azotic și a cianamidei de calciu.

5.1.1. Compușii principali ai azotului.

5.1.1.1. Compuși ai azotului cu hidrogenul. Azotul formează cu hidrogenul: *amoniacul*, NH_3, *acidul azothidric*, HN_3, *hidrazina*, H_4N_2 și *hidroxilamina*, NH_2OH.

5.1.1.1.1. Amoniacul. În natură se află atît liber, provenind din descompunerea unor reziduuri organice, mai ales de origine animală, cît și sub forma unor săruri de amoniu ca, de exemplu, clorură de amoniu, NH_4Cl, azotit de amoniu, NH_4NO_2 și azotat de amoniu, NH_4NO_3.

Amoniacul se prepară în laborator prin:

a) descompunerea la cald a unei sări de amoniu cu ajutorul unei baze tari în soluție apoasă:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

b) descompunerea cianamidei de calciu la 140° cu ajutorul apei în prezența hidroxidului de sodiu drept catalizator:

$$CaCN_2 + 3H_2O \xrightarrow{(NaOH)} 2NH_3 + CaCO_3$$

În industrie amoniacul se obține prin:

a) sinteză direct din elemente:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Amestecul gazos de sinteză conține, de regulă, hidrogen electrolitic și azot obținut din aer lichid prin distilare fracționată. Aici se lucrează la 450° și 300 *atm* în prezența unui catalizator, alcătuit dintr-un amestec topit de Fe_3O_4 cu mici cantități de Al_2O_3 și K_2O (A. Mittasch).

b) Amoniacul se obține, de asemenea, în industrie prin *distilarea apelor amoniacale* de la cocserii și de la fabricarea *gazului de luminat*.

Amoniacul este un gaz incolor, cu miros înțepător, mai ușor decît aerul ($d = 0{,}59$). Se lichefiază la 20° și 8,5 *atm*, dînd un lichid incolor care fierbe la −33,4°. Amoniacul gazos este foarte solubil în apă (1 litru apă dizolvă 1176 *l* amoniac la 0°). Molecula sa este polară, avînd un moment electric mare ($\mu = 1{,}48$ *D*) față de PH_3 și AsH_3. În amoniac lichid se dizolvă metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, dînd soluții albastre, în care proprietățile chimice ale metalelor rămîn neschimbate.

Prin încălzire la temperaturi ridicate sau sub influența descărcărilor electrice amoniacul se descompune în elemente:

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

Cu oxigen mai puțin se formează azot și apă:

$$4N^{-3}H_3 + 3O_2^0 = 2N_2^0 + 6H_2O^{-2}$$

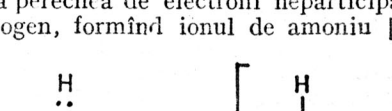
iar cu oxigen mai mult oxid de azot și apă:

$$4N^{-3}H_3 + 5O_2^0 = 4N^{+2}O + 6H_2O^{-2}$$

În soluție apoasă este oxidat la azot de către halogeni. De exemplu:

$$\begin{array}{l} 2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl \\ 6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl \\ \hline 8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl \end{array}$$

Atomul de azot din molecula amoniacului adiționează la perechea de electroni neparticipanți un ion de hidrogen, formînd ionul de amoniu $[NH_4]^+$:



Cu ajutorul acestei proprietăți, la dizolvarea amoniacului în apă, se explică formarea hidroxidului de amoniu în reacția:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons [NH_4]^+ + OH^-$$

Apa fiind foarte slab disociată electrolitic, concentrațiile ionilor H^+ și OH^- din soluție sînt foarte mici și, prin urmare, echilibrul este puternic deplasat spre stînga. De aceea și concentrațiile ionilor $[NH_4]^+$ și OH^- sînt mici, explicîndu-se astfel caracterul slab bazic al soluției de amoniac în apă. În cazul unei soluții normale de amoniac constanta de echilibru K fiind foarte mică:

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]\,[H_2O]} = 0{,}0042$$

înseamnă că din totalitatea moleculelor NH_3 dizolvate, numai 0,42% s-au combinat cu moleculele de apă, dînd ioni $[NH_4]^+$ și OH^-, iar restul se află în

soluție ca atare. Prin evaporarea soluției apoase de amoniac acesta părăsește soluția sub formă de molecule NH_3.

Prin răcirea soluției apoase de amoniac s-a izolat *hidratul de amoniac*, $NH_3 \cdot H_2O$, cristalizat, care se descompune la încălzire.

Hidroxidul de amoniu nedisociat în ioni, NH_4OH, nu există, deoarece azotul poate avea cel mult patru covalențe în compușii săi covalenți.

Amoniacul reacționează cu sodiul la 300° (în absența aerului), dînd *amidură de sodiu:*

$$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2H_2$$

În mod analog pot fi obținute amidurile celorlalte metale alcaline și ale metalelor alcalino-pămîntoase.

Amidura de sodiu se prezintă sub formă de cristale albe. În stare topită sau dizolvată în amoniac lichid conduce curentul electric, prin urmare, legătura dintre sodiu și azot este ionică:

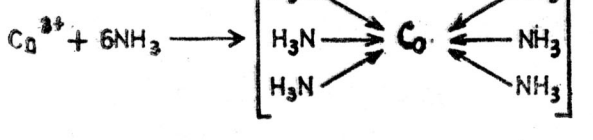
$$Na^+ (NH_2)^-$$

Această amidură hidrolizează energic cu apa:

$$NaNH_2 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NH_3$$

Amidura de argint, $AgNH_2$ și *amidura* (imida) *de plumb*, PbNH, sînt foarte explozive.

Amoniacul se coordinează cu unii cationi ca, de exemplu, Co^{3+}:



dînd ionul hexamminocobalt (III).

Amoniacul gazos este utilizat ca materie primă la fabricarea acidului azotic, a sărurilor de amoniu, a ureei și a sodei (după procedeul S o l v a y, iar amo-

niacul lichid la frigidere și ca îngrășământ în agricultură.

Ionul $[NH_4]^+$ este asemănător mai ales ionului Rb^+ și substituie izomorf ionii metalelor alcaline în *alaune*, $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în care $M^I = Na^+$, K^+, Rb^+, Cs^+, $[NH_4]^+$ și $M^{III} = Al^{3+}$, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}. Cele mai însemnate săruri de amoniu sînt *clorura*, NH_4Cl, *sulfatul*, $(NH_4)_2SO_4$, *azotatul*, NH_4NO_3, *carbonatul*, $(NH_4)_2CO_3$ și *carbamatul*, $(NH_4)CO_2NH_2$, care rezultă din CO_2 și NH_3:

$$O = C = O + 2NH_3 \longrightarrow$$

$$O = C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown ONH_4\end{matrix} \xrightarrow{130^0} O = C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Recunoașterea analitică a ionului $[NH_4]^+$ și a amoniacului se face cu ajutorul reactivului Nessler care este o soluție alcalinizată de *tetraiodomercurat de potasiu*, $K_2[HgI_4]$. În prezența ionului $[NH_4]^+$ sau a unor cantități foarte mici de amoniac se formează un precipitat roșu-brun.

5.1.1.2. Oxizii și oxoacizii azotului.

5.1.1.2.1. Oxizii azotului.

5.1.1.2.1.1. Oxidul de diazot. N_2O. Se obține din azotat de amoniu la 170°;

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Reacția fiind exotermă, izvorul caloric trebuie înlăturat, după începerea degajării oxidului de diazot.

Este un gaz incolor, cu miros dulceag, care se păstrează lichefiat în cilindri de oțel.

Poate fi considerat ca anhidridă a *acidului hipoazotos:*

$$N_2O + H_2O = H_2N_2O_2$$

deoarece poate fi obținut și prin încălzirea acestuia:

$$HO - N = N - OH \longrightarrow N = N - O + H_2O$$

Totuși la dizolvarea în apă a oxidului de diazot rezultă o soluție neutră.

Oxidul de diazot amestecat cu oxigen (80% N_2O + + 20% O_2) se întrebuințează ca anestezic general în chirurgie cu rezultate superioare față de celelalte narcotice, deoarece nu dă fenomene postoperatorii (cefalee, vărsături etc.)

5.1.1.2.1.2. Dioxidul de diazot (oxid de azot), N_2O_2 sau NO. Se obține prin sinteză directă din elemente:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \quad \Delta H = 21{,}6 \text{ kcal/mol}$$

sau prin reducerea acidului azotic cu unele metale:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$
$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$
$$\overline{3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O}$$

În industrie se obține prin oxidarea amoniacului:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$$
$$\Delta H = -54 \text{ kcal/mol.}$$

Este un gaz incolor care în stare lichefiată este dimerizat numai în parte, iar în stare solidă este dimerizat practic integral: N_2O_2.

5.1.1.2.1.3. Trioxidul de diazot, N_2O_3. Trioxidul de diazot se numește și *arhidridă azotoasă*, deoarece cu apa formează *acid azotos:*

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$$

5.1.1.2.1.4. Dioxidul de azot, NO_2. Dioxidul de azot sau *hipoazotida* se obține prin încălzirea azotatului de plumb:

$$2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + 2PbO + O_2$$

sau prin oxidarea oxidului de azot în aer:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Hipoazotida este un gaz brun-roșcat care, odată cu coborîrea temperaturii, se transformă în tetroxid de diazot:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Hipoazotida se comportă ca o anhidridă mixtă a acidului azotos și azotic:

$$2NO_2 + 2\ NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

5.1.1.2.1.5. Pentoxidul de diazot, N_2O_5. Pentoxidul de diazot sau *anhidrida azotică* se prezintă sub formă de cristale incolore.

5.1.1.2.2. Oxoacizii azotului.

5.1.1.2.2.1. Acidul azotos, HNO_2. Acidul azotos sau nitros se obține prin acțiunea acidului sulfuric asupra azotiților:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

Acidul azotos există numai în soluții diluate și răcite, deoarece la cald are loc reacția:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Acidul azotos se comportă ca reducător față de oxidanți puternici ca permanganatul de potasiu în prezența acidului sulfuric:

$$2KMn^{+7}O_4 + 5HN^{+3}O_2 + 3H_2SO_4 = 5HN^{+5}O_3 +$$

$$+ 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

și ca oxidant față de reducători puternici, oxidînd în mediu acid iodurile la iod, sărurile de fier (II) la săruri de fier (III) și acidul sulfuros la acid sulfuric:

$$2KI + H_2SO_4 + 2HNO_2 = K_2SO_4 + 2H_2O +$$

$$+ 2\ NO + I_2$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_2 = Fe_2(SO_4)_3 +$$

$$+ 2H_2O + 2NO$$

$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + H_2O + 2NO$$

5.1.1.2.2.2. Acidul azotic, HNO_3. Acidul azotic sau nitric se prepară în laborator (fig. 11) din azotat de

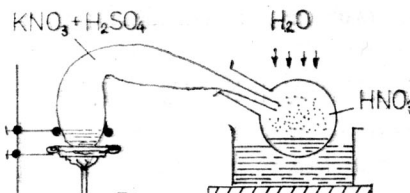


Fig. 11 Obținerea acidului azotic în laborator.

potasiu sau de sodiu și acid sulfuric prin încălzire într-o retortă de sticlă la 100—150°:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4$$

La 200° acidul azotic se descompune parțial, dînd acid azotic fumans (cu vapori nitroși de NO_2):

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + 1/2O_2$$

În industrie se prepară prin:

a) încălzirea la 100° a azotatului de sodiu în prezența acidului sulfuric:

b) sinteză din azot și oxigen la temperatura arcului electric:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

c) oxidarea catalitică a amoniacului, trecîndu-se un amestec de amoniac și aer încălzit mai întîi prin site subțiri de platină — rodiu la temperatură ridicată:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

În instalația industrială (fig. 12) după filtrarea aerului și a amoniacului prin filtrele *(2)* respectiv *(3)*, sînt amestecate în interiorul unui amestecător *(4)*. Amestecul respectiv încălzit mai întîi la 300° intră

în aparatul de contact *(5)*, trecînd prin sitele catalizatorului (sîrmă fină de platină—rodiu). Rezultă un amestec de aer cu 10% oxid de azot (și alți oxizi ai azotului) care este răcit de la 800° la 200°, inițial în cazanul economizor *(6)* și ulterior într-un schimbător

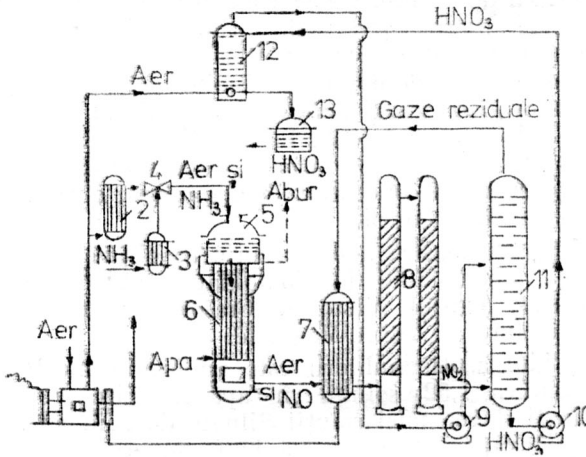


Fig. 12 Reprezentare schematică a instalației pentru obținerea acidului în industrie prin oxidarea amoniacului.

de căldură *(7)*. Are loc oxidarea oxidului de azot la dioxid de azot:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

În același timp pot avea loc și reacțiile:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Oxizii azotului formați sînt transformați în acid azotic prin absorbție repetată în apă sau soluție apoasă de acid azotic:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Acidul azotos format la absorbția oxizilor de azot se descompune astfel:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Oxizii de azot se transformă în acid azotic în turnuri de absorbție *(8)*, unde întîlnesc un contracurent de acid azotic diluat cu apă. În aceste turnuri se obține un acid azotic de 50—60%. Înainte de a fi trecut în rezervor *(13)* acidul azotic este decolorat într-o coloană de decolorare (12). Prin distilare în vid sau în prezența acidului sulfuric ca deshidratant, acidul azotic poate fi concentrat la maximum, obținîndu-se acid azotic anhidru.

În țara noastră acidul azotic se obține prin oxidarea amoniacului în Combinatele chimice de la Făgăraș, Orașul Victoria, Craiova, Piatra-Neamț, Tîrgu-Mureș și Turnu-Măgurele.

Acidul azotic anhidru este un lichid incolor, cu densitatea 1,52, solubil în apă în orice proporție. Prin fierberea unei soluții diluate de acid azotic se degajă vapori de apă pînă la formarea azeotropului respectiv (69,2% HNO_3 și 30,8% H_2O) care fierbe la 121,8° și are densitatea 1,42. Acidul azotic de 96—98% fumegă în aer și de aceea se numește *acid azotic fumans*.

În aer și sub influența luminii se descompune chiar la temperatura camerei:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + 1/2O_2$$

Culoarea sa galben-roșcată se datorește hipoazotidei formate care rămîne dizolvată în acid azotic. De aceea pentru ca acidul azotic să nu se descompună datorită cauzelor amintite mai sus, trebuie păstrat în sticle brune și la întuneric.

Acidul azotic concentrat are un caracter puternic oxidant, deoarece azotul trece de la numărul de oxidare +5 la numere de oxidare inferioare:

$$HN^{+5}O_3 \longrightarrow N^{+4}O_2 \longrightarrow N^{+2}O \longrightarrow N_2^0 \longrightarrow N^{-3}H_3$$

De aceea, în prezența acidului azotic, sulful este oxidat la acid sulfuric:

$$S^{\circ} + 2HN^{+5}O_3 = H_2S^{+6}O_4 + 2N^{+2}O$$

fosforul la acid fosforic:

$$3P^{\circ} + 5HN^{+5}O_3 + 2H_2O = 3H_3P^{+5}O_4 + 5N^{+2}O$$

și carbonul din cărbune la dioxid de carbon:

$$3C^{\circ} + 4HN^{+5}O_3 = 3C^{+4}O_2 + 4N^{+2}O + 2H_2O$$

Cu metalele situate în seria activității înaintea hidrogenului acidul azotic diluat dă azotații respectivi cu degajare de hidrogen. De exemplu, cu metalele zinc, fier și plumb dă azotații respectivi:

$$Zn + 2\ HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2$$

$$Fe + 2\ HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + H_2$$

$$Pb + 2\ HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2$$

Amestecul de acid azotic concentrat și acid clorhidric concentrat în proporție de 1 : 3 se numește *apă regală*, deoarece atacă atît aurul, considerat în trecut drept „regele" metalelor, cît și platina cu formarea clorurilor respective: *clorura de aur* (III), $AuCl_3$ și *clorura de platină* (IV), $PtCl_4$, care cu excesul de HCl dau combinațiile complexe: *acidul tetracloroauric*, $H[AuCl_4]$ și *acidul hexacloroplatinic*, $H_2[PtCl_6]$. În apa regală se formează *clorură de nitrozil* și clor:

$$HN^{+5}O_3 + 3HCl^{-1} = N^{+3}OCl + 2H_2O + Cl_2^0$$

care atacă aurul și platina.

Prin introducerea pentru scurtă durată a unor obiecte de crom, fier sau aluminiu în acid azotic concentrat, metalele respective se *pasivizează*, căpătînd o stabilitate crescută chiar și față de acidul azotic diluat care în mod normal le atacă mai energic. Această

comportare numită *pasivitate* se datorește formării unei pelicule protectoare la suprafața metalelor amintite, ca urmare a agresiunii exercitată asupra lor de medii puternic oxidante. Prin îndepărtarea peliculei protectoare metalele se depasivizează, adică revin la starea lor activă, anterioară fenomenului descris. Datorită pasivității aluminiului și fierului față de acidul azotic se explică posibilitatea transportării acestuia în cisterne de aluminiu sau în vase de oțel.

Acidul azotic oxidează substanțele organice, aprinzînd, de exemplu, esența de terebentină, distruge dopurile de cauciuc și de plută și decolorează numeroși coloranți organici. Acest acid are și o acțiune nitrantă asupra unor compuși organici, mai ales dacă este amestecat cu acid sulfuric *(amestec sulfo-nitric)*. Prin atingerea tegumentelor cu acid azotic apar unele pete galbene *(reacția xantoproteică)*, iar cînd acidul este concentrat, se produc anumite răni dureroase.

Acidul azotic este întrebuințat la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul camerelor de plumb, a acidului fosforic din fosfor, în industria explozivilor (triazotat de glicerină, acid picric etc.), în industria textilă (celofibră), precum și în zincografie (gravarea plăcilor de zinc).

Azotații cei mai cunoscuți sînt azotatul de sodiu, $NaNO_3$ și cel de potasiu, KNO_3. Despre structura moleculei acidului azotic și a azotaților s-a vorbit în alt loc.

5.1.2. Circuitul azotului în natură. Azotul atmosferic ajunge în sol pe două căi (fig. 13). În timpul descărcărilor electrice și sub influența razelor ultraviolete o parte din azotul atmosferic este oxidat la oxizi care se dizolvă în apa de ploaie, dînd acizii azotos și azotic. Aceștia, la rîndul lor, formează cu carbonații de la suprafața solului azotații respectivi. Azotiții și azotații, fiind solubili în apă, se acumulează fie în sol, fie în apa lacurilor și mărilor, de unde sînt utilizați de plante. Pe această cale se acumulează în fiecare an în medie pînă la 300 *g* azot la hectar.

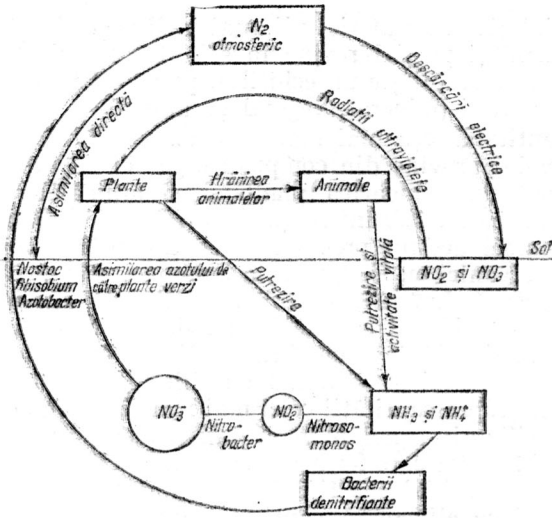


Fig. 13 Circuitul azotului în natură.

Cea de a doua cale de pătrundere a azotului în sol este cea microbiologică, prin intermediul unor microorganisme care asimilează azotul direct din aer și de aceea se numesc *fixatoare de azot*. În grupul acestora intră alga monocelulară, albastră, numită *Nostoc* și unele bacterii din genul *Rhisobium*. Acestea din urmă trăiesc în simbioză pe rădăcinile plantelor leguminoase (trifoi, lucernă, mazăre etc.). Bacteria *Azotobacter* care trăiește în solurile bogate în humus asimilează, de asemenea, azotul direct din aer. Bacteriile fixatoare de azot folosesc azotul la sinteza substanțelor proteice, necesare atît lor cît și plantelor gazdă. După moartea acestora mor și bacteriile, iar compușii cu azot se acumulează în sol. Solul se îmbogățește anual cu **5** *kg* azot la hectar datorită bacteriilor fixatoare de azot.

Talofitele își procură din sol cantitatea de azot necesară biosintezei proteinelor sub formă de azotați și săruri de amoniu. Azotul anorganic participă astfel

la sintetizarea materiei vii, mai întîi vegetală și apoi animală și parțial revine în sol. În cursul acestui proces se stabilește un echilibru permanent între cele trei regnuri (mineral, vegetal și animal).

Cantitatea cea mai mare din azotul necesar organismului provine din compușii organici cu azot care rezultă după moartea plantelor și animalelor prin putrezirea lor sub influența *bacteriilor de desamidare*. În cursul acestui proces are loc degradarea compușilor organici cu azot pînă la amoniac, asupra căruia acționează *bacteriile denitrifiante* și cele *nitrifiante*. Primele oxidează cantități mici de amoniac la azot care se degajă în atmosferă, realizîndu-se astfel circuitul azotului în natură. Bacteriile nitrifiante acționează asupra cantității celei mai mari a amoniacului: bacteriile din genul *Nitrosomonas* oxidează amoniacul la acid azotos care formează azotiți, pe care bacteriile din genul *Nitrobacter* îi oxidează la azotați. În aceste oxidări se eliberează cantități mari de energie, pe care bacteriile nitrifiante le consumă pentru biosinteza compușilor necesari vieții.

Cantitatea de azot extrasă de plante fiind mai mare decît cea care se reface în mod natural, este necesar ca diferența existentă să fie acoperită prin utilizarea îngrășămintelor cu azot.

5.1.2.1 Îngrășăminte cu azot. Cele mai utilizate dintre îngrășămintele cu azot sînt următoarele substanțe:

Azotatul de amoniu, NH_4NO_3, conține 33,5% N_2, fiind utilizat pentru toate solurile și culturile. Amestecat cu carbonat de calciu ($NH_4NO_3 + CaCO_3$) se numește *nitrocalcar* și este mai puțin aglomerabil și exploziv decît azotatul precedent.

Azotatul de sodiu, $NaNO_3$, (salpetru de Chile) reprezintă avuția naturală a Anzilor Cordilieri. Azotatul de sodiu sintetic conține 16,4 % N_2 și este utilizat pentru soluri acide (cernoziun), la culturile de sfeclă și sfeclă furajeră.

Azotatul de potasiu, KNO_3, se întrebuințează mai ales în legumicultură și horticultură.

Diazotatul de calciu, $Ca(NO_3)_2$, numit și *salpetru de Norvegia*, este un îngrășămînt recomandabil în toate cazurile.

Sulfatul de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, este cel mai utilizat îngrășămînt cu azot pe scară mondială, deoarece este ieftin, nu este aglomerabil, higroscopic și exploziv.

Carbonatul acid de amoniu (hidrogenocarbonatul de amoniu), NH_4HCO_3, se întrebuințează la culturile de cartofi, porumb, castraveți etc.

Amoniacul, NH_3, este folosit atît sub formă lichidă, anhidră, cît și sub formă de soluție apoasă (ape amoniacale).

Cianamida de calciu, $CaCN_2$, este folosită atît ca îngrășămînt cît și ca ierbicid.

Ureea, $CO(NH_2)_2$, reprezintă unul dintre îngrășămintele cele mai prețioase, deoarece conține 46,6% N_2, este foarte solubilă în apă și nu schimbă *p*H-ul solului.

În țara noastră îngrășămintele cu azot se fabrică la Uzinele și Combinatele chimice din Făgăraș, Orașul Victoria, Piatra-Neamț, Craiova, Tîrgu-Mureș și Turnu-Măgurele.

5.2. Fosforul. Numele acestui element provine de la cuvintele grecești *phos*, lumină și *phercin*, a purta și înseamnă *purtător de lumină*, deoarece starea sa alotropă numită fosfor alb este *fosforescentă*, adică luminează la întuneric.

Fosforul se află în natură sub formă de ioni PO_4^{3-} mai ales în *apatite*. După cum predomină conținutul de fluor sau clor, se poate vorbi despre *fluorapatită*, $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ sau *clorapatită*, $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$. Aceste apatite se află laolaltă, alcătuind un singur mineral mixt. De aceea apatita era considerată ca o sare dublă cu formula $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. Fluorapatita și clorapatita nu sînt individi mineralogici independenți, deoarece ionii F^- și Cl^- nu se pot substitui între ei în rețeaua cristalină a acestor săruri. Acest fapt este imposibil, deoarece raza ionilor F^- (1,35 Å) este mai mică decît cea a ionilor Cl^- (1,81 Å). De regulă, pentru fluorapatită și clorapatită se utilizează formulele $Ca_5[(PO_4)_3F]$, respectiv $Ca_5[(PO_4)_3Cl]$. Fiecare dintre aceste formule reprezintă

jumătate din formulele $Ca_{10}[(PO_4)_6F_2]$, respectiv $Ca_{10}[(PO_4)_6Cl_2]$.

Sub acțiunea apei freatice și a dioxidului de carbon din aer apatita se transformă în fosforite care conțin *hidroxilapatită*, $Ca_5[(PO_4)_3OH]$ și *carbonapatită*, $Ca_{10}[(PO_4)_6(CO_3)] \cdot H_2O$.

Fosforul se obține în industrie, încălzind în cuptorul electric un amestec de fosfat tricalcic, nisip și cocs:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = P_4 + 6\,CaSiO_3 + 10\,CO$$

Metasilicatul de calciu dă prin topire o zgură care poate fi evacuată din cuptor pe măsura formării ei, iar vaporii de fosfor se condensează în vase cu apă. După purificare fosforul alb este turnat în forme de bastonașe care se păstrează în borcane cu apă.

Fosforul există în cinci forme alotrope: *fosfor alb, fosfor roșu-deschis, fosfor roșu, fosfor violet* și *fosfor negru*. Fosforul alb este tetraatomic (P_4), iar celelalte forme alotrope sînt macromoleculare (P_x).

Fosforul alb este cristalin, transparent, se păstrează în apă (pentru a nu se oxida), se topește la 44°, se

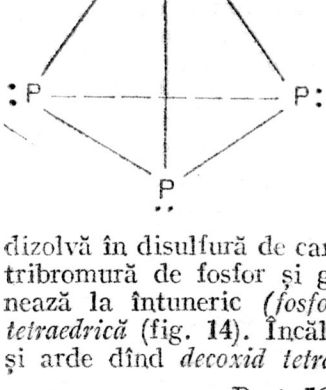


Fig. 14 Reprezentare a moleculei P_4.

dizolvă în disulfură de carbon, tetraclorură de carbon, tribromură de fosfor și grăsimi; este toxic și luminează la întuneric *(fosforescență)*. Molecula sa este *tetraedrică* (fig. 14). Încălzit la 50° în aer se aprinde și arde dînd *decoxid tetrafosforic:*

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$$

Aprinderea sa este cu atît mai rapidă, cu cît este mai fin divizat. De aceea o hîrtie de filtru înmuiată într-o soluție de fosfor în disulfură de carbon se aprinde de la sine la evaporarea unui solvent prin agitarea hîrtiei *(steagul de fosfor)*.

Fosforul se aprinde spontan și arde în clor, oxidîndu-se la pentaclorură:

$$P_4^0 + 10Cl_2^0 = 4\ P^{+5}(Cl^{-1})_5$$

iar cu metalele la temperatură ridicată dă *fosfuri*. De exemplu, cu calciul dă *difosfură tricalcică:*

$$P_4^0 + 6Ca^0 = 2(Ca^{+2})_3\ (P^{-3})_2$$

Fosforul este puternic reducător față de oxidanți ca, de exemplu, acidul azotic concentrat:

$$3P_4^0 + 20HN^{+5}O_3 + 8H_2O = 12H_3P^{+5}O_4 + 20\ N^{+2}O$$

sau

$$3P^0 + 5HN^{+5}O_3 + 2H_2O = 3H_3P^{+5}O_4 + 5N^{+2}O$$

Fosforul alb este foarte toxic (doza letală pentru om este de 0,1 *g*).

Fosforul roșu rezultă prin acțiunea luminii asupra fosforului alb păstrat în vase de sticlă incoloră, formînd o peliculă la suprafața acestuia. Fosforul roșu se obține, de regulă, prin încălzirea fosforului alb în stare topită în vase închise, fără aer, la 250°, în prezența luminii sau a unor catalizatori ca, de exemplu, sodiul sau iodul. Spre deosebire de fosforul alb, cel roșu nu este fosforescent, este insolubil în disulfură de carbon și netoxic. Fosforul roșu este întrebuințat la fabricarea chibriturilor suedeze (gămălia chibriturilor care conține clorat de potasiu și sulfură de stibiu (III), poate fi aprinsă prin frecare pe una din cele două părți laterale ale cutiei, unde se află o peliculă de fosfor roșu).

Fosforul negru rezultă din cel alb la 200° și la presiunea de 12 000 *atm*. Nefosforescent, netoxic, și insolubil în disulfură de carbon ca și fosforul roșu, fosforul negru este însă bun conducător de electricitate și are

o reactivitate chimică mai mare decît cel roșu. Structura sa cristalină este analogă celei a grafitului.

Proprietățile formelor alotrope colorate ale fosforului se datoresc structurii lor macromoleculare.

Fosforul alb fiind toxic se utilizează la prepararea unor *raticide* (antidăunători chimici pentru șoareci și șobolani). În metalurgie este folosit la obținerea unor aliaje de cupru, staniu sau fier. În timpul celui de al doilea război mondial a fost întrebuințat la umplerea unor bombe incendiare.

5.2.1. Compușii fosforului.

Atomul de fosfor avînd cinci electroni de valență, în compușii cu hidrogenul și cu metalele are numărul de oxidare trei, iar în alți compuși poate avea următoarele numere de oxidare: -3 în PH_3, -2 în H_4P_2, $+3$ în P_4O_6 și H_3PO_3 și $+5$ în P_4O_{10} și H_3PO_4.

5.2.1.1. Compușii fosforului cu hidrogenul.

5.2.1.1.1. Fosfina. Această hidrură se numește și *hidrogen fosforat gazos*, are formula PH_3 și se obține astfel:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

Este un gaz cu miros de usturoi, care se aprinde de la sine din cauza difosfinei H_4P_2 care o impurifică și este o substanță lichidă, extrem de inflamabilă. Fosfina este foarte toxică.

Cu hidracizii halogenilor fosfina dă *halogenuri de fosfoniu*, analoge celor de amoniu: *clorura*, PH_4Cl, *bromura*, PH_4Br și *iodura*, PH_4I.

Halogenurile de fosfoniu dau prin hidroliză fosfină:

$$PH_4X + H_2O \rightleftharpoons PH_3 + [H_3O]^+ + X^-$$

5.2.1.1.2. Difosfina. Se mai numește *hidrogen fosforat lichid* și are formula H_4P_2. Este un lichid care fierbe la 52°, nu se dizolvă în apă, este inflamabilă și, spre deosebire de hidrazină H_4N_2, nu dă săruri cu acizii.

5.2.1.2. Oxizii și oxoacizii fosforului.

5.2.1.2.1. Oxizii fosforului.

5.2.1.2.1.1. Trioxidul difosforic. De regulă i se spune trioxid, atribuindu-i-se formula P_2O_3, deşi, de fapt, este dimerizat, avînd formula P_4O_6. Se prezintă sub forma unor cristale albe, oxidîndu-se în aer la pentoxid. Cu apă rece dă acid fosforos:

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

Trioxidul de fosfor este foarte toxic.

5.2.1.2.1.2. Pentoxidul difosforic. Se prezintă sub forma unor cristale albe care sublimează la 359°. De obicei i se spune pentoxid, atribuindu-i-se formula P_2O_5, dar, de fapt, este dimerizat, avînd formula P_4O_{10}. În funcţie de cantitatea de apă şi de temperatură formează la rece *acid metafosforic:*

$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$$

la cald *acid ortofosforic:*

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

şi chiar *acid pirofosforic:*

$$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$$

Fiind higroscopic şi foarte avid de apă, este utilizat ca deshidratant în unele reacţii din chimia organică.

5.2.1.2.1.3. Tetroxidul difosforic. Deşi i se atribuie formula P_2O_4, este, de fapt, un dioxid de fosfor polimerizat $(PO_2)_n$. Cu apa formează un amestec de acid metafosforic şi acid fosforos:

$$P_2O_4 + 2H_2O = HPO_3 + H_3PO_3$$

5.2.1.2.2. Oxoacizii fosforului.

Trioxidului de fosfor P_4O_6 îi corespunde acidul fosforos, H_3PO_3, de la care derivă acizii condensaţi: acidul *pirofosforos*, $H_4P_2O_5$ şi acidul *metafosforos*, HPO_2, în care numărul de oxidare al fosforului este +3.

În acidul *hipofosforic*, $H_4P_2O_6$, rezultat prin condensarea unei molecule de acid fosforos cu una de acid fosforic:

$$H_3PO_3 + H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_6$$

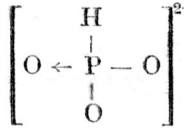
numărul de oxidare al fosforului este +4 : $H_4(P^{+4})_2O_6$.

Peroxoacizii derivați de la acidul fosforic sînt acizii *peroxomonofosforic*, H_3PO_5 și *peroxodifosforic*, $H_4P_2O_8$. Primul derivă teoretic din acidul fosforic prin înlocuirea unei grupe —OH cu o grupă peroxo (—O—OH) și ultimul din acidul pirofosforic în același mod.

În oxoacizi fosforul este tetracoordinat.

5.2.1.2.2.1. Acidul fosforos. Are formula H_3PO_3; fiind un acid dibazic:

astfel încît ionul *fosfit* este:



Se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă. La cald, printr-o reacție redox, se formează fosfină și acid fosforic.:

$$4H_3P^{+3}O_3 = P^{-3}H_3 + 3H_3P^{+5}O_4$$

Acid de tărie mijlocie disociază în două trepte:

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$$

$$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$$

formînd două feluri de săruri: *fosfiți diacizi*, $M^IH_2PO_3$ și *fosfiți monoacizi*, $M^I_2HPO_3$.

5.2.1.2.2.2. Acidul ortofosforic. Acidul ortofosforic, H_3PO_4, numit și acid fosforic, se obține amestecat cu acizii metafosforic și pirofosforic prin acțiunea apei asupra pentoxidului de fosfor.

În stare pură rezultă prin oxidarea fosforului cu acid azotic:

$$3P^0 + 5HN^{+5}O_3 + 2H_2O = 3H_3P^{+5}O_4 + 5N^{+2}O$$

iar în industrie prin acțiunea acidului sulfuric asupra fosfatului tricalcic:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

Acidul ortofosforic se prezintă sub forma unor cristale rombice, delicvescente și foarte solubile în apă. Acid de tărie mijlocie; disociază în trei trepte:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

și se formează trei tipuri de săruri: *fosfați diacizi*, $M^IH_2PO_4$, *fosfați monoacizi*, $M^I_2HPO_4$ și *fosfați neutri*, $M^I_3PO_4$.

Acidul ortofosforic la 200—300° trece în *acid pirofosforic*:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

care se prezintă ca o masă albă sticloasă, foarte solubilă în apă.

Acidul ortofosforic se întrebuințează ca stabilizator al apei oxigenate, în industria farmaceutică, în industria ceramică fină, în industria textilă ca mordant, în stomatologie la confecționarea chitului pentru plombe și, în cantități mari, la fabricarea unor îngrășăminte. Este utilizat, de asemenea, împotriva coroziunii fierului, deoarece fosfatul de fier format la suprafața obiectelor de fier este protector. Procedeul se numește „fosfatare" (parkerizare).

5.2.2. Însemnătatea biochimică a fosforului. În timp ce fosforul alb, hidrogenul fosforat și compușii fosforului trivalent sînt toxici pentru organismul animal, ionii PO_4^{3-} și o serie de esteri ai acidului ortofosforic se află în toate celulele, fiind absolut necesari pentru desfășurarea normală a metabolismului.

Ionii PO_4^{3-} se află în partea minerală a oaselor și dinților, alcătuită din hidroxilapatită și carbona-

tapatită, în excremente și în guano[1]. Acești ioni se află, de asemenea, în sîngele vertebratelor sub forma unui sistem tampon ($NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$) care, împreună cu alte substanțe, mențin constant *p*H—ul sanghin. Eliminarea fosfaților are loc pe cale renală. Cînd însă urina este alcalină, fosfații în loc să se elimine se depun sub formă de *calculi*, formați din fosfat tricalcic sau fosfat de magneziu și amoniu care sînt insolubili și trebuie eliminați pe cale chirurgicală. Sub forma fosfatului tricalcic ionii PO_4^{3-} se află și în carapacea crustaceilor.

Ionii PO_4^{3-} sînt prezenți, de asemenea, în țesutul muscular al nevertebratelor ca *acid argininfosforic* și al vertebratelor ca *acid creatinfosforic*, avînd un rol esențial în contracția musculară. Ionii PO_4^{3-} intră și în alcătuirea unor substanțe organice de mare însemnătate ca, de exemplu, *fosfatidele* (lecitinele din creier, din inimă și din gălbenușul de ou), *cefalinele* și *sfingomielinele* din creier și din nervi, *fosfoproteidele* (caseina din lapte și vitelina din gălbenușul de ou), *acizii nucleici* (ADN și ARN) și unele enzime (carboxilaza, coenzima A) etc.

5.2.3. Îngrășăminte cu fosfor. Unul dintre cei mai însemnați fosfați naturali este fosfatul tricalcic care, datorită conținutului său bogat în fosfor, are un rol esențial în nutriția minerală a plantelor. Acest fosfat nu poate fi însă asimilat ca atare, deoarece este greu solubil în apă. Pentru a-l face asimilabil, rădăcinile plantelor secretă unele substanțe acide care îl transformă în fosfat monocalcic (fosfat tetraacid de calciu), $Ca(H_2PO_4)_2$, solubil în apă. Ținîndu-se seama de faptul că nu totdeauna plantele sînt în stare să asigure această

[1] Guano din unele insule de pe coasta apuseană a Americii de Sud și a Africii este un depozit natural de fosfați, înalt pînă la 60—70 m, format din excremente alterate și din cadavre de păsări, lilieci și animale marine. În țara noastră există, de asemenea, guano în unele peșteri ca, de exemplu, peștera Cioclovina (fosfat de Cioclovina). Guano se întrebuințează ca îngrășămînt organic și natural.

transformare prin secreţiile lor acide, fosfatul tricalcic natural sau cel extras din oase, trebuie mai întîi transformat în fosfat monocalcic şi numai după această transformare poate fi utilizat ca îngrăşământ în agricultură.

În funcţie de compoziţia chimică îngrăşămintele cu fosfor pot fi *simple*, cînd conţin un singur element nutritiv — fosforul — şi *compuse*, cînd pe lîngă acest element conţin cel puţin un alt element nutritiv, sub formă de compus chimic sau în amestec. Îngrăşămintele compuse, la rîndul lor, sînt de două feluri: *îngrăşăminte complexe* şi *îngrăşăminte mixte*.

Îngrăşămintele simple se obţin prin tratarea apatitelor cu acid sulfuric:

$$2Ca_5[(PO_4)_3X] + 7H_2SO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HX$$

rezultînd ceea ce se numeşte *superfosfat simplu*. Denumirea acestuia este însă improprie, deoarece pe lîngă sulfat de calciu, conţine apatită nereacţionată încă, precum şi o serie de alţi compuşi cu magneziu, aluminiu şi fier care, fiind insolubili în apă, pot micşora solubilitatea superfosfatului pînă la dispariţia ei totală.

Cînd apatitele sînt tratate cu acid fosforic:

$$2Ca_5[(PO_4)_3X] + 12H_3PO_4 + 9H_2O = 9Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaX_2$$

rezultă *superfosfatul concentrat* numit şi *superfosfat triplu* care, de fapt, este fosfat monocalcic cu 45—50% P_2O_5.

În grupul îngrăşămintelor simple intră şi *termofosfaţii*, rezultaţi prin încălzirea apatitelor şi prin adăugarea unor substanţe care le transformă în substanţe solubile. Termofosfaţii sînt *alcalini* sau *magnezieni*, după cum substanţele solubilizante adăugate sînt săruri alcaline (Na_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4 etc.), respectiv silicaţi de magneziu. Un alt îngrăşămînt cu fosfor utilizat — deşi este asimilat de plante mai greu decît superfosfaţii — este *zgura* Thomas, rezultată

din cuptoarele Siemens-Martin pentru fabricarea oțelului.

Din grupul îngrășămintelor complexe fac parte: *amofosul, leunofosul, nitrofoska* și *hakofosul.*

Amofosul este un amestec de fosfat diacid de amoniu, $NH_4H_2PO_4$ și fosfat monoacid de amoniu, $(NH_4)_2HPO_4$. Avîndu-se în vedere conținutul său ridicat în elemente nutritive (50+70% N_2 și P_2O_5), amofosul este considerat ca unul dintre cele mai concentrate îngrășăminte complexe.

Leunofosul este sulfat de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, amestecat cu fosfat monoacid de amoniu, $(NH_4)_2HPO_4$.

Nitrofoska este un amestec alcătuit din sulfat de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$ sau clorură de amoniu, NH_4Cl, fosfat monoacid de amoniu, $(NH_4)HPO_4$ și azotat de potasiu, KNO_3, cu compoziția 12%N_2, 12%P_2O_5 și 21,5%K_2O.

Hakofosul este alcătuit din uree, $CO(NH_2)_2$, fosfat monoacid de amoniu, $(NH_4)_2HPO_4$ și azotat de potasiu, KNO_3.

Îngrășămintele mixte rezultă, de regulă, prin amestecarea unor îngrășăminte simple sau complexe. În funcție de simbolurile chimice ale elementelor nutritive conținute există mai multe tipuri de îngrășăminte mixte: NP, NPK, NPKMg etc. În acest grup intră și *superfosfatul amonizat,* obținut prin acțiunea amoniacului asupra fosfatului monocalcic:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 \rightleftharpoons CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O$$

Pentru îngrășarea vitelor și păsărilor se utilizează îngrășăminte cu fosfor numite *fosfați precipitați,* care se obțin la fabricarea gelatinei și a cleiului de oase. După îndepărtarea grăsimii și a carbonatului de calciu din oase cu acid clorhidric, resturile acestora se tratează cu lapte de var, obținîndu-se fosfat monoacid de calciu:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O$$

După spălare și uscare fosfatul monoacid obținut conține 30—40% P_2O_5 și poate fi introdus în alimentația vitelor și păsărilor.

Îngrășămintele cu fosfor se fabrică la Uzina de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari, Combinatul chimic P e t r u P o n i de la Valea Călugărească, Combinatul chimic de la Tîrnăveni și Uzina de îngrășăminte mixte de la Turnu-Măgurele.

Probleme.

1. Să se calculeze volumul amoniacului rezultat din 600 *g* clorură de amoniu prin tratare cu hidroxid de calciu, precum și cantitățile de clorură de calciu și apă exprimate în moli.

Rezolvare.

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

$2 \cdot 53{,}5\ g$ $\qquad$ $2 \cdot 22{,}4\ l$

53,5 *g* NH_4Cl ..... 22,4 *l* NH_3

600 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{600 \cdot 22{,}4}{53{,}5} = 251{,}04 \text{ l } NH_3$$

$2 \cdot 53{,}5\ g$ NH_4Cl ..... 1 mol $CaCl_2$

600 „ ..... *x* moli „

de unde

$$x = \frac{600}{2 \cdot 53{,}5} = 5{,}6 \text{ moli } CaCl_2$$

$2 \cdot 53{,}5\ g$ NH_4Cl ..... 2 moli H_2O

600 „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{600 \cdot 2}{2 \cdot 53{,}5} = 11{,}2 \text{ moli } H_2O$$

2. Să se calculeze masa sulfatului de amoniu rezultat prin absorbția a 100 m^3 de amoniac gazos la 0° și 760 mm Hg în acid sulfuric.

Rezolvare.

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$
$$2 \cdot 22{,}4l \qquad 132\ g$$

$2 \cdot 22{,}4l\ NH_3$ ..... $132\ g\ (NH_4)_2SO_4$

$100\ 000$ „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{100\ 000 \cdot 132}{2 \cdot 22{,}4} = 294{,}642\ kg\ (NH_2)_2SO_4$$

3. Să se calculeze cantitatea fierului necesară obținerii a 1680 l hidrogen prin acțiunea acidului azotic asupra acestuia.

Rezolvare.

$$2Fe + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_2 + 3H_2$$
$$2 \cdot 56\ g \qquad 3 \cdot 22{,}4l$$

$3 \cdot 22{,}4\ l\ H_2$ ..... $2 \cdot 56\ g$ Fe

$1\ 680$ „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{1680 \cdot 2 \cdot 56}{3 \cdot 22{,}4} = 2{,}820\ kg\ Fe$$

4. Să se calculeze cantitatea de fosfor rezultată prin tratarea în cuptorul electric a două tone de fosfat de calciu cu un conținut de 65%, randamentul reacției fiind 85%.

Rezolvare.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO$$
$$2.310\ g \qquad 4.31\ g$$

Cantitatea de fosfat de calciu intrată în reacție este:

$$\frac{2\ 000 \cdot 65}{100} = 1\ 300\ kg\ Ca_3\ (PO_4)_2$$

$2 \cdot 310\ g\ Ca_3(PO_4)_2 \ldots\ldots\ldots\ldots 4 \cdot 31\ g\ P_4$

$1\ 300\ 000\ „\ „ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ „\ „$

de unde

$$x = \frac{1\ 300\ 000 \cdot 4 \cdot 31}{2 \cdot 310} = 260\ kg\ P_4$$

Randamentul reacției fiind 85%, cantitatea de fosfor este:

$$260 \cdot \frac{85}{100} = 221\ kg\ P_4$$

5. Să se calculeze concentrația procentuală în acid fosforic și acid clorhidric a soluției care se obține la dizolvarea a doi moli de pentaclorură de fosfor în 1 000 *g* apă.

Rezolvare.

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

$208{,}5\ g \qquad 98\ g \qquad 5 \cdot 36{,}5\ g$

$(208{,}5\ g + 1\ 000\ g)$ soluție $\ldots\ldots\ldots 98\ g\ H_3PO_4$

$100\ „\ „ \ldots\ldots\ldots\ldots x\ „\ „$

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 98}{1\ 208{,}5} = 8{,}1\ g\ H_3PO_4$$

$(208{,}5g + 1\ 000\ g)$ soluție $\ldots\ldots\ldots 5 \cdot 36{,}5g\ HCl$

$100\ g \qquad „ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ „\ „$

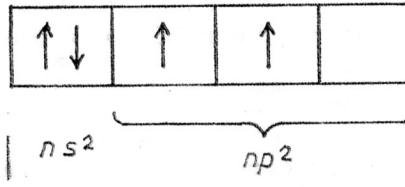
de unde

$$x = \frac{100 \cdot 5 \cdot 36{,}5}{1\ 208{,}5} = 15\ g\ HCl$$

Prin urmare, concentrația procentuală în H_3PO_4 este 8,1% și în HCl 15%.

GRUPA IV*a*

Grupa IV*a* cuprinde carbonul, siliciul, germaniul, staniul și plumbul. Atomii acestor elemente conțin în stratul exterior patru electroni de valență:



Tendința de formare a lanțurilor atomice (catene) este excepțională la atomii de carbon, manifestîndu-se mai puțin intens la siliciu și germaniu.

Carbonul și siliciul sînt tetravalenți în marea majoritate a compușilor lor, spre deosebire de germaniu, staniu și plumb care formează și compuși în care sînt divalenți.

6.1. Carbonul. Carbonul deși formează numai 0,35% din masa scoarței terestre, este foarte răspîndit în natură, aflîndu-se atît în stare liberă sub formă de *diamant, grafit* și *cărbuni de pămînt*, cît și sub formă de compuși *organici* și *anorganici*. *Dioxidul de carbon*, CO_2 și *carbonații* sînt exemple de compuși anorganici ai carbonului, iar *hidrocarburile, fructoza, glucoza, zahărul, amidonul, celuloza, grăsimile* și *proteinele* sînt exemple de compuși organici.

Diamantul și grafitul sînt forme alotrope ale carbonului.

Diamantul cristalizează în sistemul cubic, în cristale octaedrice, incolore, albastre sau brune, cu indice de refracție ridicat și duritate maximă (10) în

scara lui M o h s. Rău conducător de căldură și electricitate, este transparent și pentru razele X, deosebindu-se de sticlă care este opacă pentru astfel de raze. Dispersînd razele de lumină care îl străbat, diamantul produce o strălucire caracteristică (luciu adamantin) care poate fi intensificat prin șlefuire cu *carbură de bor*, B_4C, care este mai dură decît el. Varietățile transparente sînt utilizate ca pietre prețioase, iar cele impure *(bort* și *carbonado)* se întrebuințează pentru armarea unor unelte de tăiat, perforat etc. În natură se află în unele roci numite *kimberlite* și în aluviunile rezultate din acestea (Khinshasa, Africa de Sud, India, Venezuela, Brazilia, U.R.S.S. etc.).

Rezistent la acțiunea acizilor și bazelor, diamantul se transformă prin încălzire în lipsa aerului în grafit, iar în prezența oxigenului în dioxid de carbon. Prin încălzirea grafitului la 2000° și presiune foarte mare (120 000 kgf/cm²) s-au obținut granule de diamant sintetic cu masa pînă la un sfert de carat, adică pînă la 0,05 *g* (1 carat = 0,20 *g*).

Grafitul (de la grecescul *graphe*, scriere) cristalizează în sistemul hexagonal, are o culoare cenușie-neagră și luciu metalic. Se formează în natură prin *metamorfismul* șisturilor cărbunoase sau bituminoase și al straturilor de cărbuni (Ceylon, Madagascar, Noua Zeelandă, Siberia (U.R.S.S.) etc.). Are duritatea 1 în scara lui M o h s. Este unsuros la pipăit, datorită desprinderii prin clivaj a straturilor atomice legate între ele prin forțe slabe v a n d e r W a a l s. Proprietatea grafitului de a scrie pe hîrtie este tot o urmare a clivajului. Grafitul la 700° se transformă în dioxid de carbon. Fiind bun conducător de căldură și electricitate, este întrebuințat în electrotehnică la confecționarea electrozilor. Amestecat cu argilă servește la confecționarea creuzetelor refractare, folosite în metalurgie și dispersat coloidal în ulei, ca lubrifiant. Grafitul sintetic se obține prin procedeul A c h e s o n, adică prin încălzirea la 2700—3300° a cocsului pulverizat.

Grafitul se formează, de asemenea, în fontele cenușii, în fontele maleabilizate și în unele oțeluri.

Carbonul negru — carbonul microcristalin — rezultă prin încălzirea substanțelor bogate în carbon (huilă, lemn, hidrocarburi etc.) în absența aerului. Se topește la 3500° și prin răcire se transformă în grafit.

Carbonul negru este de mai multe feluri: *negru de fum, cărbune de lemn, cărbune de oase, negru animal, cocs* și *grafit de retortă.*

Cărbunii de pămînt (cărbunii fosili) sînt produse de descompunere bogate în carbon ale substanțelor lemnoase din plante. Către sfîrșitul erei *paleozoice*, în perioada *carboniferă*, în urma mișcărilor tectonice, o mare parte din vegetație a fost acoperită de pămînt, de nisip sau de mîlul cărat de ape, fiind astfel izolată de aer. În astfel de condiții, mai întîi sub influența unor microorganisme și ulterior, datorită temperaturii și presiunii, substanțele lemnoase au pierdut treptat apa, transformîndu-se astfel în cărbuni. Procesul lent de transformare a substanțelor lemnoase în cărbuni se numește *incarbonizare*. Conținutul în carbon al cărbunilor formați astfel este cu atît mai mare, cu cît incarbonizarea a fost mai lungă. După vîrsta lor cărbunii de pămînt sînt de cinci feluri: *antracit, huilă, cărbune brun, lignit* și *turbă.*

a) Antracitul este cărbunele cel mai vechi (94—97%C). Este negru, compact, strălucitor ca un metal, arde greu, cu flacără scurtă, fără fum, degajînd gaze puține și dezvoltînd multă căldură (circa 8700 kcal/ *kg*).

b) Huila sau *cărbunele de pămînt* (75—94%C) are culoarea neagră, lasă o urmă de aceeași culoare pe hîrtie și este de două feluri: huilă *grasă* care arde cu flacără luminoasă și puțin fum, utilizîndu-se la obținerea *gazului de luminat* și huilă *slabă* care servește drept combustibil (7800—8700 kcal/*kg*).

c) Cărbunele brun (65—75% C) dezvoltă 6200—7600 kcal/*kg*.

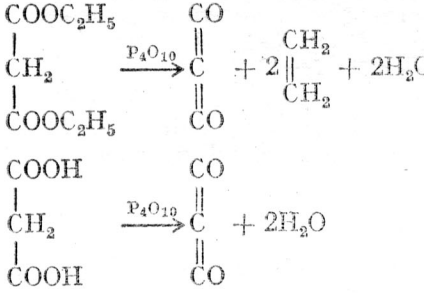
d) Lignitul (65—70%C) arde cu flacără cu mult fum, dezvoltînd 6200—6700 kcal/*kg*.

e) Turba se formează chiar în zilele noastre (în turbării), are 49—60% C, este cafenie, cu aspect spongios, arde cu mult fum și miros neplăcut, dezvoltînd 500—5800 kcal/*kg*.

În țara noastră antracitul se extrage la Schela (Gorj), huila din bazinele Văii Jiului (Lupeni, Petrila, Aninoasa, Lonea, Vulcan, Uricani) și din Banat (Anina, Cozla, Baia Nouă etc.). Cărbunele brun este extras din bazinele Comănești, Valea Almașului, Țebea și Codlea, iar lignitul provine de la Filipeștii de Pădure, Cîmpulung, Căpeni, Șotînga-Doicești, Rovinari și Tismana. Turba se află la Făgăraș, Miercurea-Ciuc, Poiana Stampei și în Cîmpia Dunării.

6.1.1. Oxizii carbonului. Principalii oxizi ai carbonului sînt: *dioxidul tricarbonic*, C_3O_2, *oxidul de carbon*, CO și *dioxidul de carbon*, CO_2.

6.1.1.1. Dioxidul tricarbonic. Se obține prin încălzirea esterului malonic sau a acidului malonic în prezența P_4O_{10}:



Este un gaz incolor, toxic, care se descompune în dioxid de carbon și carbon:

$$C_3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2C$$

6.1.1.2. Oxidul de carbon se află în emanațiile vulcanice și se obține prin arderea incompletă a cărbunilor:

$$2C + O_2 = 2CO$$

sau prin reducerea dioxidului de carbon cu cărbune înroșit:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

În laborator se poate prepara prin încălzirea acidului formic în prezența acidului sulfuric:

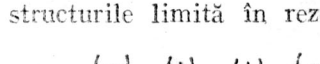
$$H - COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Este un gaz incolor, inodor și insipid, ($d = 0{,}96$) care se lichefiază la —191° și se solidifică la —204°. Arde, dar nu întreține arderea:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

Proprietățile fizice ale oxidului de carbon se aseamănă cu cele ale azotului molecular, deoarece ambele gaze au aceeași masă moleculară și moleculele lor au cîte 10 electroni, fiind izoelectronice (izostere).

Structura moleculei oxidului de carbon este intermediară între structurile limită în rezonanță:



Oxidul de carbon este reducător. De exemplu, reduce prin încălzire oxidul de cupru (II) la cupru metalic:

$$CO + CuO = CO_2 + Cu$$

Oxidul de carbon se combină cu sulful la cald, dînd *sulfură de carbonil*:

$$CO + S = COS$$

și cu clorul în prezența unui catalizator, formînd *diclorură de carbonil* (fosgen):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Prin hidrogenare catalitică oxidul de carbon formează diferite substanțe, a căror compoziție depinde de condițiile de reacție. Astfel, la 200—300° și presiune normală în prezența unor catalizatori de cobalt sau nichel se formează *metan*:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

La 170—200° și tot la presiune normală în prezența unui catalizator de cobalt, activat cu MgO și ThO_2, rezultă *hidrocarburi nesaturate:*

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$

La 180—200° și o presiune de 300 *atm* în prezența unui catalizator de ruteniu, activat cu K_2CO_3, se obțin *hidrocarburi saturate:*

$$nCO + (2n + 1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

La 200—400° și o presiune de 200—300 *atm* în prezența de ZnO, activat cu cupru și Al_2O_3, rezultă *metanol*:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Oxidul de carbon se combină la temperaturi ridicate cu molibdenul, fierul sau nichelul, dînd *carbonilii* respectivi:

$$Mo + 5CO = Mo(CO)_5$$

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Oxidul de carbon este foarte toxic pentru animalele care au hemoglobină, deoarece se combină cu ea, dînd *carboxihemoglobina*. Concentrația de 1% CO în aer este letală. Afinitatea hemoglobinei pentru oxid de carbon este de aproape 300 ori mai mare decît pentru oxigen. În intoxicația cu oxid de carbon se produc inițial dureri de cap frontale, oboseală, amețeli, apoi cel intoxicat leșină și moare în scurt timp. Ca unic tratament în acest caz se recomandă *repaosul absolut* și *oxigenoterapia* pentru restabilirea echilibrului în favoarea oxihemoglobinei:

$$Hb + 4O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_4$$

Pentru animalele fără hemoglobină (de exemplu, insectele) — după cum este și firesc — oxidul de carbon nu este toxic.

Oxidul de carbon este utilizat în industrie sub formă de *gaz de aer* (gaz de generator), rezultat prin arderea incompletă a cărbunilor:

$$2C + aer = 2CO + 4N_2$$

gaz de apă, obținut prin trecerea vaporilor de apă peste cocs la 1000°:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

și *gaz de sinteză*, cu un conținut de hidrogen mai mare decît cel precedent: $CO + 2H_2$.

6.1.1.3. Dioxidul de carbon. Se află în atmosferă în stare liberă (0,03%). Din pămînt iese sub formă de emanații numite *mofete* (Tușnad, Covasna, Tg. Secuiesc). Acest gaz este frecvent întîlnit în galeriile minelor de cărbuni și în Grota Cîinelui de la Neapole. Dioxidul de carbon se află și sub formă de ioni CO_3^{2-} în carbonați: *piatră de var* și *marmură*, $CaCO_3$, *magnezită*, $MgCO_3$, *dolomită*, $MgCa(CO_3)_2$, *sideroză*, $FeCO_3$ etc.

În laborator se prepară din marmură și acid clorhidric:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

iar în industrie se obține prin arderea completă a cărbunilor, prin calcinarea pietrei de var:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

sau prin fermentație etanolică:

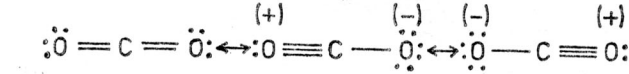
$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Dioxidul de carbon este un gaz incolor, mai dens decît aerul ($d = 1{,}53$), poate fi cules în vase ținute cu gura în sus și poate fi turnat dintr-un vas în altul. De aceea se adună în partea de jos a pivnițelor, în care se păstrează must în curs de fermentație. Nu arde, nu întreține arderea și nici respirația. Se lichefiază la 20° și 56,5 *atm*. CO_2 lichefiat se păstrează în cilindri de oțel. CO_2 solidificat se numește *zăpadă carbonică*.

Dioxidul de carbon se dizolvă în apă, dînd acid carbonic:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Avînd un moment electric nul, molecula dioxidului de carbon are o structură liniară simetrică, intermediară între structurile limită în rezonanță:



Fiind o combinație exotermă, dioxidul de carbon se descompune la temperaturi ridicate în oxid de carbon și oxigen:

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

Fiind o anhidridă acidă, dioxidul de carbon reacționează cu oxizi bazici sau cu baze, dînd carbonați. De exemplu, la trecerea lui prin apă de var, aceasta se tulbură datorită formării carbonatului de calciu greu solubil:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Prin această reacție se recunoaște prezența dioxidului de carbon.

Dioxidul de carbon se întrebuințează la fabricarea ureei, a acidului salicilic, a aspirinei, a băuturilor gazoase (șampanie, bere, limonadă etc.) și la stingerea incendiilor, preparîndu-l în *extinctoare* din Na_2CO_3 și acid clorhidric chiar în momentul utilizării. Sub formă de zăpadă carbonică se utilizează la conservarea alimentelor și în tratamentul unor boli de piele (lupus, dermatoze etc.).

6.1.2. Acidul carbonic. Acidul carbonic, H_2CO_3, se formează prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă.

Acidul carbonic ionizează în două trepte:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

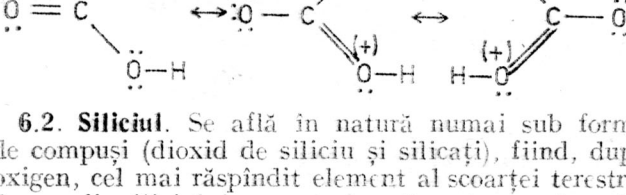
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

Acidul carbonic este mai slab decît acidul formic, deoarece numai 0,1% din dioxidul de carbon dizolvat în apă formează acid carbonic.

Acidul carbonic există numai în soluție apoasă.

Carbonații sînt de două feluri: *carbonați neutri*, $M^I_2CO_3$, care conțin ionii CO_3^{2-} și *carbonați acizi*, M^IHCO_3, în care se află ionii HCO_3^-.

Acidul carbonic are o structură intermediară între structurile limită în rezonanță:



6.2. Siliciul. Se află în natură numai sub formă de compuși (dioxid de siliciu și silicați), fiind, după oxigen, cel mai răspîndit element al scoarței terestre. Compușii siliciului caracterizează natura minerală, dar se află și în unele plante ca cercalele și algele microscopice, numite *diatomee*, care trăiesc în apa mărilor, în apele dulci și în sol. Prin acumularea resturilor minerale ale diatomeelor de-a lungul erelor geologice s-au format depozite de *diatomit*. Acesta este cunoscut și sub numele de *kieselgur* (pămînt de infuzori). Diatomitul este alcătuit din *opal* și *calcedonie*, precum și din *argilă* și *calcar* în proporții variabile. Compuși ai siliciului se află și în penele păsărilor, cărora le conferă rezistență.

Siliciul se obține prin reducerea dioxidului de siliciu cu magneziu:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

Siliciul este cristalizat în octaedri de culoare cenușie, cu luciu metalic. Acest element se poate prezenta și sub formă de pulbere cenușie-brună. Rețeaua siliciului este analogă rețelei diamantului, distanța Si—Si fiind de 2,34 Å.

Reactivitatea chimică a siliciului este cu atît mai mare, cu cît cristalele lui sînt mai mici; în stare

pulverulentă, microcristalină, este și mai reactiv, fiind atacat de halogeni și de acid fluorhidric.

Indiferent de mărimea cristalelor sale siliciul reacționează cu hidroxizii alcalini, dînd metasilicați:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Siliciul este utilizat ca *semiconductor* la confecționarea tranzistorilor. Aliajele siliciului cu fierul se utilizează la confecționarea unor aparate antiacide utilizate în industria chimică.

6.2.1. Compușii principali ai siliciului.

6.2.1.1. Compuși ai siliciului cu hidrogenul (silani): Silanii se obțin prin reacția dintre *siliciura de dimagneziu* Mg_2Si și acid clorhidric:

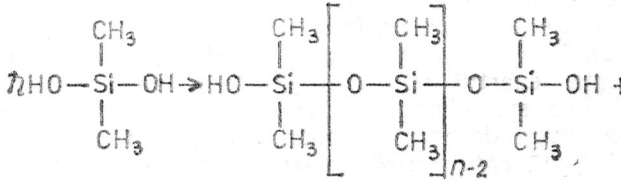
$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$$

În cursul acestei reacții se formează în afară de *monosilan*, SiH_4 și alți silani ca, de exemplu: *disilan*, Si_2H_6, *trisilan*, Si_3H_8, *tetrasilan*, Si_4H_{10}; *pentasilan*, Si_5H_{12} și *hexasilan*, Si_6H_{14}.

Monosilanul și disilanul sînt gazoși la temperatura obișnuită, iar ceilalți silani sînt lichizi.

De la monosilan derivă *monoclorsilanul*, SiH_3Cl, care, prin hidroliză, formează *hidroxisilan*, SiH_3OH. Acesta fiind nestabil, trece în *disiloxan*, $SiH_3-O-SiH_3$, analog *dimetileterului*, CH_3-O-CH_3.

Dimetildiclorsilanul, $(CH_3)_2SiCl_2$, dă prin hidroliză *dimetilsilandiol*, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, care, prin pierderea apei, trece în compuși macromoleculari, numiți *polisiloxani* (siliconi):



$$+(n-1)H_2O$$

Polisiloxanii ale căror molecule au pînă la zece atomi de siliciu sînt substanțe lichide, transparente și mobile, spre deosebire de cei cu catene mai lungi, liniare sau ramificate, care sînt vîscoși și, sub numele de *uleiuri siliconice*, servesc ca lubrifianți la temperaturi joase. Siliconii cu grad mare de condensare sînt asemănători cauciucului, atribuindu-li-se numele de *cauciucuri siliconice*. Astfel de produse se utilizează ca dielectrici sau ca substituenți ai cauciucului pentru variații mari de temperatură (de la circa —60° pînă la 300°). Siliconii se adaugă materialelor de construcție, hîrtiei, țesăturilor și altor materiale pentru a deveni impermeabile și ignifuge.

6.2.1.2. Dioxidul de siliciu (silicea). Acest oxid se află în natură în trei forme cristaline diferite care prezintă fiecare în parte cîte două modificații: o modificație α, stabilă la temperatură joasă și o modificație β, stabilă la temperatură ridicată:

$$\begin{array}{ccccccc} & 870° & & 1470° & & 1710° & \\ \text{cuarț-}\beta & \rightleftharpoons & \text{tridimită} - \beta & \rightleftharpoons & \text{cristobalită} - \beta & \rightleftharpoons & \text{lichid} \\ \downarrow\uparrow 575° & & \downarrow\uparrow 120-160° & & \downarrow\uparrow 200-275° & & \downarrow\uparrow 1650° \\ \text{cuarț} - \alpha & & \text{tridimită} - \alpha & & \text{cristobalită} - \alpha & & \text{sticlă} \end{array}$$

Cuarțul (cristalul de stîncă) este cristalizat în prisme hexagonale, terminate la una sau la ambele extremități prin piramide hexagonale, aflîndu-se în natură fie liber, fie în compoziția unor roci ca *micașisturile*, *granitul* și *gneisul*. Cristalul de stîncă este incolor și poate ajunge uneori pînă la lungimea de 1 m. Există și varietăți de cuarț colorate: cuarț *fumuriu* (brun) *morion* (negru), *citrin* (galben), *aventurin* (roșiatic) și *ametist* (violet).

În funcție de comportarea lui față de lumina polarizată, cuarțul este *dextrogir*, cînd rotește planul acesteia spre dreapta și *levogir*, cînd îl rotește în sens invers de același număr de grade, fiind deci o substanță *optic activă*. Cuarțul pur este transparent pentru razele ultraviolete, utilizîndu-se la fabricarea lentilelor, prismelor și lămpilor de cuarț cu vapori de mercur (ca surse de raze U.V.).

În toate formele cristaline ale dioxidului de siliciu fiecare atom de siliciu, situat în centrul unui tetraedru regulat, este legat covalent de patru atomi de oxigen, situați în vîrfurile tetraedrului. Fiecare atom de oxigen, la rîndul lui, este legat de alt atom de siliciu. Prin urmare, întregul cristal este format din tetraedre SiO_4 cu vîrfuri comune, fiecărui atom de siliciu corespunzîndu-i doi atomi de oxigen, astfel încît formula chimică a acestui oxid este SiO_2.

Cristalele de cuarț, tridimită și cristobalită se deosebesc unele de altele, după modul în care tetraedrele se leagă între ele. De exemplu, tetraedrele cuarțului formează spirale răsucite spre dreapta (cuarțul dextrogir) sau spre stînga (cuarțul levogir).

Dioxidul de siliciu se prezintă și sub forme în aparență necristalizate dar care, de fapt, sînt cristalizate, ceea ce poate fi dovedit cu ajutorul razelor X. Un exemplu de acest fel este reprezentat de *calcedonie*, care se prezintă în forme translucide sau colorate, cum sînt *cornalina* (roșie, datorită unor compuși ai fierului) și *crisoprasul* (verde, din cauza unor compuși ai nichelului).

Calcedonia se poate prezenta și sub formă de *agat* și *onix*. Ambele forme au zone concentrice, diferit colorate, însă zonele onixului sînt mai dese decît ale agatului.

Unele geluri de silice amorfe, anhidre sau hidratate (3—13% H_2O), reprezintă ceea ce se numește *opal*. În stare pură se numește *opal nobil*. Jocul de culori prezentat de acesta se datorește interferenței luminii în fisurile microscopice ale gelului uscat. Concrețiuni de silice hidratată se depun din apa gheizerilor din Islanda și din S.U.A. (Yellowstone) sub forma unui depozit de opal, numit *gheizerit*.

Silexul (cremenea) este un agregat granular de cuarț cu silice hidratată, din care s-au confecționat în paleolitic arme și unelte și se mai utilizează și în prezent ca piatră de scăpărat.

Dioxidul de siliciu dă inițial cu acidul fluorhidric *tetrafluorură de siliciu:*

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

și apoi *acid hexafluorosilicic*:

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

6.2.1.3. Silicați. Prin topirea dioxidului de siliciu cu oxizi bazici rezultă silicați: *metasilicați*, $M^I_2SiO_3$ și *ortosilicați*, $M^I_2SiO_4$:

$$SiO_2 + M^I_2O = M^I_2SiO_3$$

$$SiO_2 + 2M^I_2O = M^I_4SiO_4$$

Silicații care la un mol M^I_2O conțin doi sau mai mulți moli de SiO_2, se numesc *disilicați, trisilicați, polisilicați:* $M^I_2O \cdot nSiO_2$.

Compoziția silicaților poate fi reprezentată uneori, formulîndu-se oxidul bazic respectiv și numărul moleculelor de dioxid de siliciu. De exemplu, *metasilicatul de sodiu*, Na_2SiO_3, se reprezintă prin $Na_2O \cdot SiO_2$, *nefelinul*, $NaAlSiO_4$ prin $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și *argila* prin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Silicații derivă de la acizii: *ortosilicic*, H_4SiO_4, *disilicic*, $H_2Si_2O_5$, *trisilicic*, $H_2Si_3O_7$ ș.a.m.d.

Silicații și dioxidul de siliciu formează cea mai mare parte a scoarței terestre. Silicații cei mai răspîndiți în natură sînt *polisilicații*.

Feldspații formează aproape 2/3 din masa scoarței terestre și se clasifică în două grupuri: unul este reprezentat prin *ortoclaz*, $KAlSi_3O_8$ și *celsian*, $BaAl_2Si_2O_8$, iar altul prin *albită*, $NaAlSi_3O_8$ și *anortită*, $CaAl_2Si_2O_8$.

Argilele sînt silicați de aluminiu hidratați, care, în stare uscată, sînt pămîntoase și moi, iar în stare umedă devin plastice, adică își menține deformare produsă de o forță exterioară și după îndepărtarea acesteia. Pe lîngă componentele principale, Al_2O SiO_2 și H_2O, în argile există o serie de minerale dispersate coloidal. Argila cea mai comună se nume

lut (argilă feruginoasă) și, datorită proporției oxizilor de fier existenți în ea, are culori variabile, cuprinse între galben (ocru galben) și roșu (ocru roșu). Lutul servește la fabricarea cărămizilor și a oalelor. *Marna* este lut amestecat cu piatră de var și nisip. Avînd structură microcristalină deci reticulară, argilele pot reține în ochiurile rețelelor apa cu sărurile dizolvate în ea. Această soluție are un rol esențial în nutriția minerală a plantelor. Prin încălzire argilele se înmoaie, neavînd punct de topire definit și pierd apa. Asupra argilei arse apa nu mai are nici o acțiune.

Caolinul, materia primă pentru fabricarea porțelanului, este cea mai pură varietate de argilă, avînd o culoare albă și o plasticitate mult mai mică decît argilele obișnuite. Rezultă din feldspați prin *caolinizare*:

$$2KAlSi_3O_8 + 7H_2O = Al_2[Si_2O_5](OH)_4 +$$

$$+ 4H_2SiO_3 + 2KOH$$

Componenta principală a caolinului este *caolinita* care este cristalină și are compoziția: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ sau $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$.

Silicații greu solubili ca silicatul de magneziu, de exemplu, pot fi trecuți în alți silicați ușor solubili prin topire cu sodă (metoda topirii alcaline):

$$MgSiO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + MgCO_3$$

Zeoliții sînt *aluminosilicați de sodiu hidratați* naturali. Sînt în stare cristalizată și au proprietatea de a schimba cationii lor cu alți cationi. De aceea zeoliții se utilizează la dedurizarea apei și la separarea unor ioni din soluții. Zeoliții au fost primii *schimbători de ioni* naturali utilizați în tehnică.

Zeoliții absorb și reține numai acele molecule ale căror dimensiuni coincid cu cele ale cavităților dintre tetraedrele SiO_4 și AlO_4, comportîndu-se ca niște site, de unde și numele de *site moleculare* ce li se atribuie.

Permutiții sînt mase poroase, obținute prin topirea cuarțului cu caolin și sodă. Sînt schimbători de ioni mai puternici decît zeoliții, schimbîndu-și ionii Na^+ cu ionii Ca^{2+} din apă dură:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot Na_2O + Ca^{2+} \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot CaO + 2Na^+$$

Datorită acestui fapt permutiții pot fi regenerați prin tratare cu clorură de sodiu în soluție.

Sticla solubilă, Na_2SiO_3 sau K_2SiO_3, se fabrică prin topirea la temperatură ridicată a nisipului de cuarț cu Na_2CO_3, respectiv K_2CO_3. Este o substanță solidă, asemănătoare sticlei, dar spre deosebire de aceasta se dizolvă în apă, de unde îi provine și numele. Se utilizează ca *liant* pentru praful de *șamotă*, utilizat la căptușirea cuptoarelor Siemens-Martin, la impregnarea lemnului și a decorurilor de teatru, împiedicîndu-le să ardă.

Sticla este un amestec de SiO_2 și silicați ai unor metale. Fiind un material amorf, se înmoaie înainte de a deveni lichidă (1400°), prelucrîndu-se prin suflare, turnare sau presare. Este atacată de alcalii și de acidul fluorhidric. Nu conduce curentul electric, fiind un izolator bun, însă în stare topită îl conduce ca un electrolit.

Sticla obișnuită are compoziția $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ și se obține prin topirea unui amestec de nisip de cuarț, piatră de var și sodă calcinată:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

Cristalul este o sticlă în care sodiul și calciul au fost înlocuiți cu potasiu și plumb. *Flintul* și *strasul* conțin un procent de plumb mai mare decît cristalul. Sticlele de *Jena*, *Pirex* și *Duran* conțin în plus procente de Al_2O_3 sau B_2O_3, fiind foarte rezistente la variații termice.

Sticlele colorate se pot obține, dacă în topitură se

adaugă unele substanțe colorate: sticla roșie conține oxid de cupru (I), sticla galbenă sulfat de cadmiu, sticla albastră oxid de cobalt (II), sticla verde oxid de crom (III), sticla violetă dioxid de mangan etc.

Prin arderea unui amestec de argilă și piatră de var se formează o masă granulată numită *clincher*, care, prin măcinare, dă o pulbere fină numită *ciment portland*. Cînd acestuia din urmă i se adaugă zgură, rezultă *ciment de zgură*. Prin încălzirea puternică a unui amestec de bauxită și piatră de var se obține *ciment aluminos*. Cimentul este utilizat în construcție. Prin amestecarea cimentului cu nisip și pietriș se obține *betonul*. Prin *beton armat* se înțelege beton turnat peste un schelet format din bare de oțel.

Probleme.

1. Să se calculeze volumul oxigenului necesar pentru arderea completă a unei tone de carbon, precum și masa și volumul dioxidului de carbon rezultat, volumele gazelor fiind măsurate în condiții normale de temperatură și presiune.

Rezolvare.

$$C + O_2 = CO_2$$

12 *g* 22,4 *l* 44 *g* sau 22,4 *l*

12 *g* C ..... 22,4 *l* O_2

10^6 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{10^6 \cdot 22{,}4}{12} = 1866 \text{ m}^3 \text{ O}_2$

12 *g* C ..... 44 *g* CO_2

10^6 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{10^6 \cdot 44}{12} = 3666 \text{ kg } CO_2$

12 *g* C ..... 22,4 *l* CO_2

10^6 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{10^6 \cdot 22{,}4}{12} = 1866 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$

2. Să se calculeze volumul oxidului de carbon măsurat în condiții normale de temperatură și presiune necesar pentru reducerea a 45 *g* oxid de fier (III) precum și masa dioxidului de carbon rezultat.

Rezolvare.

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

160 *g* $3 \cdot 22{,}4$ *l* $3 \cdot 44$ *g*

160 *g* Fe_2O_3 ..... $3 \cdot 22{,}4$ *l* CO

45 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{45 \cdot 3 \cdot 22{,}4}{160} = 18{,}9 \text{ } l \text{ CO}$$

160 *g* Fe_2O_3 ..... $3 \cdot 44$ *g* CO_2

45 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{45 \cdot 3 \cdot 44}{160} = 37{,}12 \text{ } g \text{ } CO_2$$

3. Să se calculeze masa cuprului metalic rezultat prin reducere cu carbon a oxidului de cupru (II) dacă se formează 150 *l* dioxid de carbon.

Rezolvare.

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

$2 \cdot 63{,}5$ *g* 22,4 *l*

22,4 *l* CO_2 ..... $2 \cdot 63{,}5$ *g* Cu

150 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{150 \cdot 2 \cdot 63{,}5}{22{,}4} = 850{,}44 \text{ } g \text{ Cu}$$

4. Să se determine valența siliciului într-un compus binar care conține 47% siliciu și 53% oxigen.

Rezolvare.

În cifre rotunjite masele atomice ale celor două elemente sînt:

$$Si = 28 \text{ și } O = 16$$

Formula compusului binar este:

$$Si_xO_y$$

Compoziția moleculară a compusului este:

Siliciu: $28\ x$

Oxigen: $16\ y$

Proporționalitatea între compoziția moleculară și cea procentuală este:

$$\frac{28x}{47} = \frac{16y}{53}$$

Atribuindu-se lui x valoarea arbitrară 1:

$$y = \frac{28 \cdot 53}{47 \cdot 16} \approx 2$$

Prin urmare, oxidul binar fiind SiO_2, siliciul este tetravalent.

5. Pentru dezagregarea a 150 *g* dintr-un mineral cu 82% dioxid de siliciu se utilizează acid fluorhidric 47% cu densitatea 1,6. Să se calculeze volumul tetrafluorurii de siliciu care rezultă din reacție.

Rezolvare.

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

$$60\ g \quad 4 \cdot 20\ g \quad 22{,}4\ l$$

În 150 *g* mineral ..... $\frac{150 \cdot 82}{100} = 123\ g\ SiO_2$

$$\begin{array}{l} 60\ g\ SiO_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4 \cdot 20\ g\ HF \\ \underline{123\ \text{„}\ \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„}\ \text{„}} \end{array}$$

de unde $x = \frac{123 \cdot 4 \cdot 20}{60} = 164\ g\ HF$

Cantitatea soluției de HF 47% este:

$$\frac{164 \cdot 100}{47} = 348{,}91\ g$$

și volumul soluției este

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{348{,}91}{1{,}6} = 218{,}06\ \text{cm}^3\ \text{HF}\ 47\%$$

60 g SiO_2 .....22,4 l SiF_4
123 „ „ ..... x „ „

de unde $$x = \frac{123 \cdot 22{,}4}{60} = 45{,}92\ l\ SiF_4$$

Capitolul 7

NOȚIUNI GENERALE DESPRE METALE

Din cele 105 elemente cunoscute pînă în 1972 metale înt 81, nemetale 11, semimetale 7 și gaze monoatomice 6. Prin urmare, numărul metalelor este mai mare de 7,36 ori decît al nemetalelor, de 11,57 ori decît al semimetalelor și de 13,50 ori decît al gazelor monoatomice.

Metalele sînt repartizate în sistemul periodic astfel: metalele tranziționale (61) în grupele I*b*—VIII*b*, metalele alcaline (6) în grupa I*a*, metalele alcalino-pămîntoase (6) în grupa II*a*, metalele pămîntoase (4) în grupa III*a*, staniul și plumbul în grupa IV*a*, bismutul în grupa V*a* și poloniul în grupa VI*a*.

Electropozitivitatea crește în grupele principale de sus în jos, în grupele secundare în sens invers și în perioade de la dreapta la stînga, astfel încît caracterul metalic al elementelor se intensifică din regiunea centrală a sistemului periodic spre partea stîngă și de jos a acestuia.

Între metalele alcaline Na-Fr care încep perioadele 3—7 și halogenii situați înaintea lor în perioadele 2—6 se află gazele monoatomice Ne-Ra cu octet electronic în stratul exterior al atomilor.

Semimetalele bor, siliciu, arsen, și telur, situate de-a lungul unei linii oblice îndreptată de sus în jos și de la stînga spre dreapta sistemului periodic, separă domeniul metalelor de al nemetalelor.

Ținîndu-se seama de rolul electronilor mobili din benzile de conducție și de al atomilor și ionilor din rețelele metalice, proprietățile metalelor sînt de două feluri: *generale*, comune tuturor metalelor și *particulare*, caracteristice fiecărui metal în parte. Primele sînt determinate de electronii mobili care sînt identici în toate benzile de conducție și ultimele

de atomii și ionii din rețele care diferă între ei de la un metal la altul.

Teoria lui L. Pauling, referitoare la legătura metalică, a fost amintită la rețelele metalice.

Metalele au caracter electropozitiv, nemetalele caracter electronegativ și semimetalele se prezintă în cel puțin două forme alotrope, dintre care unele sînt metalice și altele nemetalice.

La temperatură obișnuită toate metalele sînt în stare solidă, cristalizată, cu excepția mercurului care este în stare lichidă. Unele metale sînt cristalizate în rețele *cubice centrate intern* (metalele alcaline, α-fierul, α-cromul etc.), în rețele *cubice cu fețe centrate* (cuprul, argintul, aurul etc.) și în rețele *hexagonale* (beriliul, magneziul etc.). Numărul de coordinație este 8 pentru rețelele cubice centrate intern și 12 pentru celelalte rețele metalice.

În funcție de alte aspecte ale structurii metalelor proprietățile lor sînt de trei feluri: *fizice*, *mecanice* și *chimice*.

7.1. Proprietăți fizice. Metalele au luciu metalic, adică reflectă razele luminoase și sînt *opace*. Opacitatea lor se datorește electronilor mobili care amortizează vibrațiile razelor luminoase incidente pe suprafața metalelor.

Cele mai multe metale reflectă aproape integral toate razele spectrului luminos vizibil și, de aceea, sînt albe sau cenușii. Cuprul absoarbe razele verzi și, datorită acestui fapt, apare colorat în roșu-arămiu, iar aurul și cesiul absorb razele albastre și, de aceea, sînt galbene. În stare fin divizată metalele sînt aproape negre, deoarece absorb practic toate razele luminoase, incidente pe suprafața lor.

Luciul metalic este prezent și la anumiți oxizi, unele sulfuri, arseniuri etc., la semimetalul bor și la forma alotropă a carbonului numită grafit.

Tehnologii împart metalele în *negre* (fierul și aliajele sale), *colorate* (cuprul, aurul și cesiul) și *albe* (restul metalelor).

Metalele cu densitatea sub 5 sînt *ușoare* (metalele alcaline etc.), iar cele cu densitatea peste această cifră sînt *grele* (osmiul, platina etc.).

Unele metale sînt *ușor fuzibile*, adică se topesc la temperaturi joase (metalele alcaline, staniul, plumbul etc.), altele sînt *greu fuzibile*, topindu-se la temperaturi ridicate (fierul, cuprul etc.), iar altele sînt *foarte greu fuzibile*, topindu-se la temperaturi foarte ridicate (wolframul, platina etc.).

Sînt metale *moi* (sodiul, potasiul, plumbul etc.) care pot fi tăiate cu cuțitul, iar altele sînt *dure* (cromul, nichelul, wolframul etc.), avînd dunități apropiate de 10 (M o h s).

În stare incandescentă unele metale sînt *maleabile*, adică pot fi trase în foi cu *laminorul* și sînt *ductile*, adică pot fi trase în fire cu *filiera*.

Metalele sînt bune conducătoare de curent electric. *Conductivitatea electrică* (γ) a metalelor depinde în primul rînd de formarea undelor staționare ale electronilor mobili și se deosebește de cea a electroliților: în timp ce la trecerea curentului electric electroliții se descompun, metalele rămîn neschimbate; în timp ce conductivitatea electrică a electroliților crește cu ridicarea temperaturii, la metale scade, crescînd însă la coborîrea temperaturii. Astfel, aproape de $-273{,}16°$, rezistența electrică a metalelor se anulează, conductivitatea lor electrică crește la maximum, metalele devenind *supraconductibile*. Creșterea maximă a conductivității electrice a metalelor se numește *supraconductibilitate*.

Dintre metale cele mai bune conducătoare de electricitate sînt argintul, cuprul, aurul și aluminiul.

Metalele sînt bune conducătoare de căldură.

Conductivitatea termică (λ) a metalelor se datorează, ca și cea electrică, acelorași electroni mobili, care transmit energia calorică din partea încălzită a unui metal oarecare spre partea sa mai rece, pînă cînd temperatura se uniformizează în toată masa sa.

Din punct de vedere magnetic unele metale sînt *paramagnetice* (metalele alcaline, aluminiul, cromul

etc.), altele *diamagnetice* (bismutul, staniul, plumbul etc.), iar altele *feromagnetice* (fierul, cobaltul, nichelul și gadoliniul).

Magnetismul unui metal reprezintă suma algebrică a magnetismului electronilor mobili și a magnetismului celorlalți atomi și ioni din rețeaua sa cristalină. De aceea metalul poate fi paramagnetic, deși ceilalți atomi reticulari sînt diamagnetici, ca în cazul metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care sînt paramagnetice, în timp ce ionii acestora sînt diamagnetici.

7.2. Proprietăți mecanice. La diferite solicitări mecanice exterioare (presare, alungire, îndoire, răsucire etc.) metalele opun o rezistență variabilă, fiind *elastice* și *plastice*. Prin încetarea acțiunii forțelor exterioare, deformante, metalul își poate reveni sau nu la forma inițială. Revenirea la forma inițială se numește *elasticitate*, iar nerevenirea *plasticitate*. Aurul, argintul, aluminiul, plumbul etc. se deformează ușor la solicitarea forțelor exterioare, spre deosebire de crom, wolfram, fier și nichel care se deformează greu. Plasticitatea metalelor crește însă prin încălzirea lor la incandescență. De aceea prelucrarea acestor metale este posibilă numai în această stare.

7.3. Proprietăți chimice. Metalele sînt electropozitive și ionizarea lor are loc în cursul unui proces endoterm, în care se consumă o cantitate de energie numită energie de ionizare. Datorită electropozitivității metalele au caracter reducător, iar nemetalele datorită electronegativității au caracter oxidant.

7.3.1. Seria de activitate a metalelor. Experimental s-a constatat că unele metale înlocuiesc alte metale din soluțiile sărurilor lor. De exemplu, la introducerea unei plăci de zinc într-o soluție de sulfat de cupru, o cantitate de zinc trece în soluție sub formă de ioni, formîndu-se sulfat de zinc, pe cînd o cantitate echivalentă de cupru se depune pe placa de zinc:

$$\overset{2e^-}{\overbrace{}} \\ Zn^\circ + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu^\circ$$

sau

$$Zn^{\circ} - 2e^{-} = Zn^{2+}$$
$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu^{\circ}$$
$$\overline{Zn^{\circ} + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^{\circ}}$$

În această reacție redox atomii de zinc (Zn°) se oxidează la ioni Zn^{2+} și ionii Cu^{2+} sînt reduși la atomi de cupru (Cu°).

Fizicianul italian Alessandro Volta a înșirat simbolurile chimice ale metalelor în ordinea descrescătoare a activității lor chimice, începînd cu potasiul și terminînd cu aurul:

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H,

Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au

Acest șir reprezintă seria activității metalelor. Atomii metalelor situate înaintea hidrogenului în această serie cedează electronii de valență, trecînd în soluție ca ioni. De aceea înlocuiesc hidrogenul din apă și din soluțiile diluate ale acizilor. De exemplu, sodiul și potasiul descompun apa la temperatură obișnuită:

$$K + H_2O = KOH + 1/2\ H_2$$

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2\ H_2$$

în timp ce fierul o descompune numai în stare incandescentă:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

Zincul, de exemplu, este atacat foarte ușor de acizii diluați:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Metalele situate imediat după hidrogen sînt atacate numai de acizi oxidanți concentrați (HNO_3 etc.). De exemplu:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$$
$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

iar platina și aurul sînt atacate numai de apa regală, dînd la început clorură de platină (IV) și clorură de aur (III) care, reacționînd cu acidul clorhidric în exces, dau *acid hexacloroplatinic*:

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

respectiv *acid tetracloroauric*:

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

Oxidarea metalelor în aer este cu atît mai accentuată, cu cît se află mai spre începutul seriei. De exemplu, potasiul, sodiul și calciul se oxidează în aer la temperatura obișnuită, metalele de la magneziu la plumb se combină cu oxigenul numai la cald, iar metalele de la sfîrșitul seriei, argintul, platina și aurul sînt *inoxidabile* chiar la temperatură ridicată și, de aceea, se mai numesc metale *nobile*, spre deosebire de celelalte care se numesc metale *uzuale*.

7.3.2. Coroziunea metalelor și combaterea ei. Coroziunea sau corodarea este un proces caracteristic metalelor și aliajelor, în cursul căruia acestea suferă transformări radicale. Acest proces este de două feluri: coroziune *chimică* și coroziune *electrochimică*. Prima se datorește gazelor în stare uscată sau neelectroliților care acționează asupra metalelor, nefiind însoțită de formarea unui curent electric.

Coroziunea electrochimică este determinată de gazele în stare umedă, deoarece în prezența apei se formează acizi care corodează metalele, stabilindu-se între metal și electroliți curenți electrici locali.

a) Coroziunea chimică. Unele gaze ca O_2, SO_2, H_2S, Cl_2, HCl, CO_2 etc. în stare uscată și la tempe-

raturi ridicate corodează metalele întîlnite în drumul lor.

Coroziunea are loc numai în prezența unui oxidant (de obicei oxigenul din aer), fiind cu atît mai accentuată, cu cît temperatura este mai ridicată.

La suprafața unor metale se formează spontan peliculele protectoare împotriva coroziunii. De exemplu, aluminiul sub acțiunea oxigenului din aer se acoperă chiar la temperatura obișnuită cu o peliculă protectoare de Al_2O_3.

b) Coroziunea electrochimică. Între metale diferite sau între un metal și impuritățile ce le conține se produce o diferență de potențial și deci curenți electrici locali, care produc coroziunea prin transport de ioni metalici.

Pentru prevenirea coroziunii se utilizează *oțeluri speciale, metale mai puțin active* și alte *aliaje*. Astfel, dintre oțelurile speciale sînt folosite oțelurile de crom-nichel care sînt, de regulă, inoxidabile și antiacide și aliajele cuprului cu nichelul.

Plumbul fiind rezistent din punct de vedere chimic, este utilizat la confecționarea aparaturii chimice. În același scop se utilizează aluminiul în stare pură, observîndu-se că rezistența sa chimică este cu atît mai mare, cu cît metalul este mai pur.

Argintul, aurul și platina se remarcă prin rezistența lor la coroziune, iar în ultimii ani se utilizează tot mai mult tantalul, pe care îl atacă doar acidul fluorhidric și acidul sulfuric fumans.

Înlăturarea coroziunii se poate face, acoperindu-se metalele cu *straturi protectoare, inhibitori* și *pasivizatori*.

Straturile protectoare pot fi *metalice, anorganice* și *organice*.

Straturile metalice se obțin prin *galvanizare, metalizare, difuziune, introducere în metal topit* și *placare*.

Galvanizarea se face acoperindu-se fierul prin electroliză cu zinc, staniu, plumb, crom, nichel etc.

În *metalizare* se introduce în flacăra oxiacetilenică o sîrmă din metalul care trebuie depus, iar pulveri-

zarea acestuia pe suprafața metalică ce trebuie protejată se face cu aer comprimat. Pentru metalizarea fierului se utilizează oțel inoxidabil, aluminiu și plumb.

Difuziunea înseamnă tratarea la temperatură ridicată a suprafeței unui metal cu un metal protector. Se formează astfel un strat protector, alcătuit din soluția solidă a ambelor metale. Astfel, fierul, fontele și oțelurile se acoperă prin difuziunea aluminiului cu un strat protector format dintr-o soluție solidă care conține pînă la 30% aluminiu. Acoperirea fierului și a aliajelor sale cu aluminiu prin difuziune se numește *alitare*, cu crom se numește *termocromare*, cu siliciu *siliciere* etc.

Introducerea într-un metal topit se face pentru acoperirea, de regulă, a fierului cu un metal care se topește mai jos decît el (plumb, staniu, zinc). După felul metalului topit, utilizat, operația se numește *plumbare, cositorire, zincare*. Plumbarea este utilizată la protejarea aparaturii antiacide, cositorirea pentru protejarea cutiilor de conserve și a vaselor de cupru, iar zincarea pentru protejarea tablei.

Placarea înseamnă presarea (laminarea) la cald a două metale, în care metalul care trebuie placat se toarnă într-o formă căptușită cu metalul protector. De exemplu, aliajele de aluminiu se placează cu aluminiu pur, oțelul cu nichel sau cu oțel de crom-nichel.

Protejarea metalelor prin intermediul straturilor anorganice se face prin *oxidare, fosfatare* sau *emailare*. Tot în același scop se utilizează și *straturi protectoare organice*, formate din pelicule de lacuri și vopsele, cauciuc și rășini sintetice care sînt antiacide.

Inhibitorii sînt substanțe care adăugate în mediul coroziv, micșorează pînă la anulare *viteza de coroziune*. Hidroxizii, cromații și carbonații micșorează viteza de coroziune a fierului și a altor metale, iar sărurile de magneziu, zinc sau nichel acționează similar asupra oțelurilor.

Pasivizatorii sînt substanțe care modifică potențialul metalului față de soluția în care este introdus. De exemplu, cromații adăugați în electrolit pasivizează fierul.

7.4. Metode generale de obținere a metalelor. În funcție de poziția lor în seria de activitate cuprul, bismutul, stibiul, mercurul și argintul, situate imediat după hidrogen, se află adesea în natură și în stare nativă, iar platina și aurul, de la sfîrșitul seriei, se află numai în stare nativă. Celelalte metale fiind situate înaintea hidrogenului în seria amintită se află în natură numai sub formă de compuși în *minerale*. Mai multe minerale asociate formează o rocă, iar prin *minereu* se înțelege o materie primă alcătuită dintr-unul sau mai multe minerale din care poate fi extras rentabil un metal sau un nemetal. Minereurile sînt *monometalice* sau *polimetalice*, după cum conțin unul, respectiv mai multe metale. Orice minereu este format din două părți: conținutul *util* — metalul (metalele) și partea însoțitoare numită *gangă* sau *steril*.

În funcție de compoziția chimică minereurile sînt: *oxizi*, (casiterita, SnO_2, piroluzita, MnO_2, magnetita, Fe_3O_4 etc.); *sulfuri* (calcopirita, $CuFeS_2$, argentita, Ag_2S, blenda, ZnS, cinabru, HgS, galena, PbS, stibina, Sb_2S_3 etc.), *carbonați* (magnezita, $MgCO_3$, calcita, $CaCO_3$, witerita, $BaCO_3$, sideroza, $FeCO_3$ etc.).

Minereurile se extrag din zăcămintele respective, sînt fragmentate în particule mici prin mijloace mecanice și prelucrate în vederea îmbogățirii conținutului lor util. În acest scop sterilul este îndepărtat prin mijloace adecvate: sterilul este antrenat prin simpla spălare cu apă, prin *flotație*[1] etc.

[1] Flotația se bazează pe faptul că particulele mici de minereuri plutesc în unele lichide, deși au densități mai mari decît ale lichidelor respective, datorită forțelor formate la contactul dintre faze (solidă, lichidă sau gazoasă). Pentru mărirea capacității de plutire a particulelor solide, acestea sînt amestecate cu uleiuri minerale *(flotație cu ulei)*

Separarea metalelor dintr-un minereu se poate face prin intermediul mai multor procedee: *pirometalurgice*, *hidrometalurgice* și *electrometalurgice*.

Procedeele pirometalurgice aduc minereurile la oxizi prin încălzire la temperaturi înalte. În grupul acestor procedee intră *topirea*, *prăjirea* și *distilarea*.

Topirea poate fi *reducătoare*, *oxidantă*, *electrolitică* și de *precipitare*. Un exemplu de topire reducătoare este obținerea fierului.

Prin prăjire se înlătură impuritățile, fără însă a se ajunge la topire, iar prin distilare metalele care trebuie extrase, sînt evaporate.

Oxizii obținuți prin procedee pirometalurgice se reduc prin mai multe procedee: prin descompunere, termică, prin încălzire cu oxid de carbon, cu cărbune, cu hidrogen sau cu unele metale. De exemplu, oxidul roșu de mercur, HgO, se descompune la 500°:

$$HgO = Hg + 1/2\ O_2$$

oxizii fierului sînt reduși în cuptorul înalt de oxidul de carbon care este oxidat la dioxid:

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

$$2Fe_2O_3 + CO = Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

dioxidul de mangan este redus la oxid de mangan (II):

$$MnO_2 + CO = MnO + CO_2$$

---

sau se produce o spumă la suprafața lichidului prin insuflare de aer comprimat, agitare mecanică și tratare a apei cu diferiți *spumanți*, care mențin bulele de aer ce aderă apoi la micile particule de minereu, ajutîndu-le astfel să plutească. Flotația are multiple utilizări în industria metalurgică, alimentară, chimică, în hidrotehnică (la epurarea apelor uzate) etc.

reducerea pînă la metale făcîndu-se cu carbon din cărbune:

$$FeO + C = Fe + CO$$

$$MnO + C = Mn + CO$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Hidrogenul reduce unii oxizi:

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

iar în procedeul aluminotermic, aluminiul pulverulent reduce trioxidul dicromic, Cr_2O_3, oxidul de fier (III) și tetroxidul trimanganic, Mn_3O_4:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Mn$$

În procedeele hidrometalurgice unele minereuri sînt spălate, prăjite, clorurate, dezagregate etc., iar în cele electrometalurgice anumite metale se separă prin electroliză din compuși în stare topită sau dizolvată. De exemplu, sodiul se separă prin electroliza clorurii de sodiu sau a hidroxidului de sodiu în stare topită, iar cuprul electrolizînd o soluție de sulfat de cupru sau de clorură de cupru (II).

7.5. Aliaje. Proprietățile metalelor pot fi îmbunătățite prin topirea laolaltă a două sau mai multe metale, obținîndu-se ceea ce numim aliaje. În cazul oțelurilor se adaugă aliajelor și unele nemetale (carbon, siliciu). Metalele apropiate între ele în sistemul periodic cînd sînt topite laolaltă formează *soluții solide*. De exemplu, cuprul și aurul sau argintul și aurul formează serii continue de soluții solide. Pe de altă parte însă cuprul și argintul deși sînt mai apropiate unul de altul decît de aur, solubilitatea lor reciprocă este redusă. Prin urmare, la formarea unei soluții solide înrudirea chimică și asemănarea dintre rețelele

cristaline a metalelor respective sînt condiții necesare dar nu și suficiente.

Metalele depărtate între ele în sistemul periodic formează în general *compuși intermetalici* ($CuZn_3$, Cu_3Sn, Ag_2Zn_5 etc.). Uneori aceleași metale formează compuși intermetalici diferiți ($AuZn$, $AuZn_3$, Au_3Zn_5 sau Na_2Pb, Na_2Pb_5, Na_4Pb etc.). Valențele elementelor din compușii intermetalici amintiți diferă de valențele lor din săruri.

Proprietățile fizice ale aliajelor nu sînt intermediare celor ale metalelor componente cu excepția densității care este intermediară. Duritatea și rezistența mecanică a aliajelor este mai mare, iar conductivitatea electrică este mai mică în raport cu aceleași proprietăți ale metalelor componente. Trebuie subliniat, de asemenea, că temperatura de topire a unui aliaj *eutectic*[1] este mai joasă decît a metalelor componente.

Proprietățile unui aliaj depind mai ales de structura acestuia. Cercetarea structurilor aliajelor formează obiectul *metalografiei*.

---

[1] Plumbul (*p.t.* 327,4°) și stibiul (*p.t.* 630,5°) sînt complet miscibile, numai cînd sînt în stare topită. Dacă în plumb topit se adaugă cantități de stibiu din ce în ce mai mari, topitura se solidifică sub 327, 4°; dacă în stibiu topit se adaugă cantități crescînde de plumb, topitura se solidifică sub 630,5°. Prin răcirea lentă a topiturii bogată în stibiu din aceasta cristalizează excesul de stibiu, iar topitura se îmbogățește tot mai mult în plumb, scăzînd continuu temperatura de solidificare. În mod analog din topitura bogată în plumb prin răcire cristalizează excesul de plumb, îmbogățindu-se tot mai mult în stibiu, iar temperatura de solidificare scade continuu. Aliajul eutectic sau eutecticul celor două metale amintite mai sus are 87% Pb și 13% Sb. Această este *compoziția eutectică*, iar punctul de topire al acestui aliaj (246°) se numește *punct eutectic*. Eutecticul aliajului Pb-Sb este solidificat în toată masa sa, are o compoziție constantă, fiind un amestec de *cristalite* de Pb și Sb. Cristalitele sînt particule cu suprafețe deformate, care rezultă în timpul cristalizării metalelor și aliajelor din cauza contactului dintre particule.

Capitolul 8

GRUPA I*a*

Litiul, sodiul (natriul), potasiul (kaliul), rubidiul, cesiul și franciul se numesc metale alcaline, deoarece hidroxizii lor, solubili în apă, se numesc *alcalii*. Atomii acestor metale au un singur electron în stratul exterior (ns^1) și, de aceea, metalele respective sînt monovalente, aparținînd grupei I*a*. Fiind cele mai electropozitive dintre toate elementele, metalele alcaline se află în natură numai sub formă de ioni pozitivi monovalenți.

8.1. Stare naturală. Dintre metalele alcaline cele mai răspîndite în natură sînt sodiul și potasiul, care reprezintă 2,40%, respectiv 2,35% din masa scoarței terestre. Rubidiul și cesiul sînt mai puțin răspîndite decît celelalte metale alcaline, pe care le însoțesc sub formă de ioni mai ales în silicați, iar franciul este o pleiadă de izotopi radioactivi, dintre care izotopul $^{223}_{87}Fr$ are viața cea mai lungă ($\tau = 21$ min).

Principalii compuși minerali ai litiului sînt *ambligonita*, $LiAl[PO_4F]$ și *spodumenul*, $LiAlSi_2O_6$, iar ai sodiului sînt *sarea gemă*, NaCl, *salpetrul de Chile*, $NaNO_3$, *sulfatul disodic* (sare Glauber), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și *carbonatul disodic* (soda), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Zăcămintele cu săruri de potasiu sînt mult mai rare decît cele cu săruri de sodiu. Principalii compuși minerali ai potasiului sînt *silvina*, KCl, *silvinita*, $KCl \cdot NaCl$, *carnalita*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și *cainita*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

8.2. Obținere. Metalele alcaline se obțin prin electroliza hidroxizilor sau a clorurilor în stare topită.

8.3. Proprietăți fizice. Metalele alcaline, imediat după secționare, sînt albe-argintii, cu excepția cesiului care este galben. Luciul lor metalic poate fi menținut numai în vid sau într-un gaz care nu se combină

cu ele. Punctele lor de topire sînt joase și descresc de la litiu la cesiu: Li (197°), Na (98°), K (63,5°), Rb (39°) și Cs (28,5°).

Vaporii lor sînt în cea mai mare parte monoatomici și colorați. De exemplu, vaporii sodiului sînt purpurii, ai potasiului verzi-albăstrui, iar ai rubidiului și cesiului albaștri-verzui. Avînd durități mici, metalele alcaline pot fi secționate cu cuțitul. Se deosebesc între ele prin spectrul de flacără, adică atît ele cît și sărurile lor colorează flacăra în mod diferit: litiul în roșu-carmin, sodiul în galben, potasiul în violet, rubidiul în roșu închis și cesiul în albastru.

Metalele alcaline sînt solubile în amoniac lichid, formînd soluții albastre, în care metalele respective manifestă aceleași proprietăți chimice ca în stare liberă.

Metalele grupei I*a* sînt pleiade de izotopi, excepțîndu-se sodiul și cesiul, care sînt unitare. De exemplu potasiul este alcătuit din izotopii $^{39}_{19}K$, $^{40}_{19}K$ și $^{41}_{19}K$ în procentele respective 93,26, 0,01 și 6,73. Izotopul $^{40}_{19}K$ este radioactiv și se transformă ($\tau = 1{,}2 \cdot 10^9$ ani) prin dezintegrare β^- în $^{40}_{18}Ar$:

$$^{40}_{19}K - \beta^- \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

care este izobar cu izotopii $^{40}_{19}K$ și $^{40}_{20}Ca$.

8.4. Proprietăți chimice. Reactivitatea chimică a metalelor alcaline crește odată cu electropozitivitatea de la litiu la cesiu față de halogeni, oxigen și apă. De exemplu, în contact cu oxigenul litiul, sodiul și potasiul se aprind numai după încălzire, în timp ce rubidiul și cesiul iau foc spontan. Metalele alcaline reacționează cu apa, formîndu-se hidroxizii respectivi și hidrogen:

$$M^I + H_2O = M^IOH + 1/2H_2$$

În afară de litiu care reacționează cu apa fără a se topi, sodiul se topește, iar celelalte metale alcaline se aprind imediat, violența reacției crescînd de la potasiu la cesiu.

Reacția metalelor alcaline cu sulful are loc la cald, iar cu azotul și carbonul se combină numai litiul, formîndu-se *nitrura*, Li_3N, respectiv *carbura* Li_2C_2.

La trecerea unui curent de amoniac peste metalele alcaline în stare topită, în absența aerului, se formează *amiduri*, M^INH_2, care sînt compuși ionici:

$$M^I + NH_3 = M^INH_2 + 1/2H_2$$

ușor hidrolizabili:

$$M^INH_2 + H_2O \rightleftharpoons M^IOH + NH_3$$

La trecerea unui curent de hidrogen peste metalele alcaline ușor încălzite se formează *hidruri* ionice:

$$M^I + 1/2H_2 = M^IH$$

Metalele alcaline descompun metanolul și etanolul, formîndu-se *alcoxizii* respectivi:

$$M^I + CH_3OH = CH_3OM^I + 1/2H_2$$

$$M^I + C_2H_5OH = C_2H_5OM^I + 1/2H_2$$

8.5. Întrebuințări. Dintre metalele alcaline se întrebuințează ca atare numai sodiul și potasiul. Astfel, sodiul este utilizat la fabricarea peroxidului Na_2O_2, ca reducător în unele sinteze organice, la confecționarea lămpilor cu vapori de sodiu de mare randament și la obținerea unor aliaje cu plumb și calciu pentru turnarea lagărelor de vagoane. Potasiul și cesiul fiind fotosensibile, sînt utilizate în fotoelectricitate.

8.6. Compuși principali ai metalelor alcaline.

8.6.1. Oxizi, peroxizi și hiperoxizi.

8.6.1.1. Oxizi. Au formula M_2^IO. *Oxidul dilitic*, Li_2O, se obține din LiOH, $LiNO_3$ sau din Li_2CO_3 prin încălzire la 800°. Oxidul dilitic dă cu apa hidroxid de litiu:

$$Li_2O + H_2O = 2LiOH$$

Oxidul disodic, Na_2O, se obține prin încălzirea cu sodiu a peroxidului:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

sau a hidroxidului:

$$NaOH + Na = Na_2O + 1/2H_2$$

Li_2O și Na_2O sînt de culoare albă, K_2O este gălbui, Rb_2O galben și Ca_2O portocaliu.

8.6.1.2. Peroxizi. Au formula $M^I_2O_2$. *Peroxidul disodic*, Na_2O_2, se obține prin arderea sodiului într-un curent de aer. Reacționează cu apa:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

cu oxidul de carbon:

$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$$

și cu dioxidul de carbon:

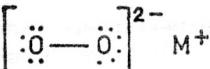
$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2O_2$$

De aceea Na_2O_2 se întrebuințează la obținerea apei oxigenate și la purificarea aerului din submersibile și din aparatele autonome ale scafandrilor și pompierilor.

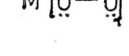
Peroxidul dipotasic, K_2O_2, se obține din *hiperoxid* la cald:

$$2KO_2 = K_2O_2 + O_2$$

Cu ajutorul razelor X s-a constatat că peroxizii au structura:



8.6.1.3. Hiperoxizi. Au formula M^IO_2. *Hiperoxidul de potasiu*, KO_2 (galben), *hiperoxidul de rubidiu* RbO_2 (portocaliu) și *hiperoxidul de cesiu* CsO_2 (brun), se formează prin arderea metalelor respective în aer uscat. Cu ajutorul razelor X s-a dovedit că structura lor este:



Astfel, se explică paramagnetismul hiperoxidului de potasiu cristalizat.

Se cunosc și hiperoxizii KO_3 și CsO_3, care se obțin prin acțiunea ozonului asupra hidroxizilor respectivi.

Se cunosc, de asemenea, și oxizii K_2O_3, Rb_2O_3 și Cs_2O_3, care corespund compoziției $2M^IO_2 \cdot M^I_2O_2$.

8.6.2. Hidroxizi. Au formula M^IOH. Se obțin în stare pură prin reacția metalelor alcaline cu apa:

$$M^I + H_2O = M^IOH + 1/2H_2$$

iar în industrie prin electroliza clorurilor metalelor alcaline în soluție apoasă. Hidroxizii metalelor alcaline sînt foarte solubili în apă în afară de hidroxidul de litiu. La dizolvarea lor în apă se degajă căldură în urma hidratării ionilor pozitivi. În stare cristalizată și în soluție hidroxizii respectivi sînt ionizați.

8.6.2.1. Hidroxidul de sodiu, soda caustică, NaOH, se folosește la fabricarea săpunului, a mătăsii artificiale, la mercerizarea bumbacului, la extragerea celulozei din lemn, la rafinarea uleiurilor vegetale etc.

8.6.2.2. Hidroxidul de potasiu, potasa caustică, KOH, se utilizează la fabricarea săpunului lichid, la uscarea gazelor, fiind o substanță higroscopică și la absorbirea dioxidului de carbon.

8.6.3. Săruri ale metalelor alcaline. Cele mai importante sînt sărurile sodiului și ale potasiului care se obțin din NaCl și KCl. În marea lor majoritate sărurile metalelor alcaline sînt solubile în apă, cu excepția unor săruri ale litiului care sînt greu solubile. Solubilitatea în apă a sărurilor metalelor alcaline se datorește hidratării ionilor lor.

Dintre sărurile litiului cele mai importante sînt *clorura*, LiCl, *carbonatul*, Li_2CO_3, *azotatul*, $LiNO_3$, și *sulfatul*, Li_2SO_4, precum și cele formate cu unii acizi organici ca acizii benzoic, salicilic și citric (utilizate în medicină). De la sodiu sărurile cele mai importante sînt *halogenurile*, NaX, *azotatul*, $NaNO_3$, *carbonatul* (soda), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, *hidrogenocarbonatul* (carbonatul acid), $NaHCO_3$, *sulfatul* (sare Glauber), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, *boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ și *tiosulfatul* (anticlor), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Dintre halogenuri clorura de sodiu (sarea gemă), NaCl, este utilizată în alimentație, la obținerea sodiului, a clorului, a hidroxidului de sodiu etc.

Fluorura de sodiu, NaF, se folosește la fluorizarea apei.

Bromura de sodiu, NaBr, este utilizată în medicină ca sedativ al sistemului nervos.

Iodura de sodiu, NaI, servește în medicină ca antireumatic.

Azotatul de sodiu, $NaNO_3$, se întrebuințează la fabricarea acidului azotic, în pirotehnie și ca îngrășământ agricol.

Carbonatul disodic (soda), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ se obține prin procedeul cu amoniac (S o l v a y):

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

În trecut era utilizat procedeul L e b l a n c, părăsit în prezent, din cauza nerentabilității sale economice:

$$Na_2SO_4 + 2C \xrightarrow{1\,000^\circ} Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Soda servește la dedurizarea apei dure și la spălarea rufelor, precum și în industria sticlei și a ceramicii.

Hidrogenocarbonatul de sodiu, $NaHCO_3$, cunoscut sub numele impropriu de bicarbonat de sodiu, se obține în prima etapă a procedeului S o l v a y sau la introducerea dioxidului de carbon într-o soluție de Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3$$

Hidrogenocarbonatul de sodiu se folosește ca masă de încărcare a extinctoarelor pentru stingerea incendiilor, ca praf de copt și în medicină.

Sulfatul de sodiu, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, numit și sarea lui G l a u b e r (sal mirabilis), se obține la fabricarea acidului clorhidric:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

și se întrebuințează la fabricarea sticlei, în industria sticlei, în medicină ca purgativ etc.

Boraxul, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se utilizează în medicină ca antiseptic slab etc.

Tiosulfatul disodic, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, servește ca anticlor și în iodometrie.

Dintre sărurile de potasiu cele mai importante sînt *halogenurile*, KX, *azotatul*, KNO_3, *carbonatul* (potasa), $K_2CO_3 \cdot 10H_2O$, *ciamura*, KCN, *hexacianoferatul* (II) *de potasiu*, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (netoxic), *hexacianoferatul* (III) *de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$ (toxic) și *hexahidroxoantimonatul de potasiu*, $K[Sb(OH)_6]$, utilizat la recunoașterea ionului de sodiu. Se cunosc, de asemenea, *tartratul acid de potasiu*, $KH[C_4H_4O_6]$, *tartratul neutru de potasiu*, $K_2[C_4H_4O_6] \cdot 1/2H_2O$, *hexanitrocobaltul de potasiu*, $K_3[Co(NO_2)_6]$.

O sare mixtă de sodiu și potasiu este *tartratul mixt de potasiu și sodiu*, $KNa[C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$ (sare Seignette).

8.6.3.1. Îngrășăminte chimice cu potasiu. Sărurile de potasiu utilizate ca îngrășăminte sînt: clorura, KCl, *sarea potasică* (amestec de KCl, silvinită și cainită), sulfatul, azotatul *nitrofoska* (amestec de $(NH_4)_2HPO_4$, KCl sau K_2SO_4) și *cenușa* din paiele de secară și tulpinile de floarea-soarelui).

GRUPA II*a*

Beriliul, magneziul, calciul, stronțiul, bariul și radiul se numesc metale alcalino-pămîntoase. Atomii acestor elemente au doi electroni în stratul exterior (ns^2) și de aceea metalele respective sînt divalente, fiind încadrate în grupa II*a*. Mai puțin electropozitive decît metalele din grupa I*a*, au totuși un caracter puternic electropozitiv, electropozitivitatea lor crescînd de la beriliu la radiu. De aceea se află în natură numai sub formă de ioni pozitivi divalenți.

9.1. Stare naturală. Dintre metalele alcalino-pămîntoase cele mai răspîndite sînt calciul și magneziul, reprezentînd 3,25% respectiv 2,35% din masa scoarței terestre. Urmează apoi stronțiul (0,075%) și bariul (0,050%), beriliul se află destul de rar, iar radiul fiind radioactiv ($\tau = 1590$ ani) se află și mai rar. Principalii compuși minerali ai beriliului sînt *berilul*, $Be_3Al_2\,(Si_6O_{18})$, care se prezintă sub formă de *smaragd* și *acvamarin* (utilizate ca giuvaere), precum și *crisoberilul*, $BeO \cdot Al_2O_3$. Cei mai însemnați compuși minerali ai magneziului sînt *magnezita*, $MgCO_3$ și *kieserita*, $MgSO_4 \cdot H_2O$, precum și *carnalita* și *cainita*, amintite printre compușii minerali ai potasiului. Calciul se află în natură mai ales sub formă de *carbonat*, $CaCO_3$, ale cărui varietăți principale sînt *piatra de var* și *marmura*, amîndouă fiind agregate microcristaline de *calcită*. *Creta* este o rocă sedimentară, rezultată prin depunerea scoicilor mai ales ale foraminiferelor. Carbonatul de calciu cristalizat în sistemul rombic se numește *aragonită*, iar cel cristalizat în sistemul romboedric *calcită*. *Carbonatul dublu de calciu și magneziu*, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, se numește *dolomită* și formează lanțuri muntoase, de exemplu, Alpii dolomiți, *ghipsul*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *anhidrita*, $CaSO_4$, *alabastrul* (varietate de sul-

fat de calciu translucidă), *fluorina*, CaF_2, *apatitele* și *fosforitele*, despre care s-a amintit la halogeni. Principalele minerale de stronțiu și bariu sînt *stronțianita*, $SrCO_3$, *celestina*, $SrSO_4$, *witerita*, $BaCO_3$ și *baritina*, $BaSO_4$.

9.2. Obținere. Au fost obținute de H. Davy în 1808 sub formă de amalgame prin electroliza hidroxizilor în stare solidă, în prezența mercurului.

9.3. Proprietăți fizice. Metalele alcalino-pămîntoase sînt albe-argintii sau cenușii. Beriliul și magneziul își mențin luciul în aer, în timp ce calciul, stronțiul și bariul se acoperă imediat cu o peliculă de oxid. Metalele alcalino-pămîntoase au puncte de topire și de fierbere mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Densitățile sînt mai mari decît cele ale metalelor din grupa I*a*: Be (1,86), Mg (1,74), Ca (1,54), Sr (2,60), Ba (3,74), Ra (6).

9.4. Proprietăți chimice. Metalele alcalino-pămîntoase tind să cedeze electronii de valență, trecînd în ioni pozitivi divalenți. Aproape toți compușii acestor metale sînt ionici, cu excepția beriliului care formează și compuși covalenți. Reactivitatea metalelor din grupa II*a* față de hidrogen, oxigen și apă crește de la beriliu la bariu. Despre hidrurile acestor metale s-a amintit în alt loc. Magneziul pulverulent sau sub formă de panglică fiind aprins, arde în aer, dînd un fum alb de oxid și o lumină foarte intensă. Fiind puternic reducător, magneziul se combină la cald cu oxigenul multor oxizi cu punerea în libertate a elementului respectiv. Descompune apa la cald, iar amalgamul de magneziu o descompune chiar la temperatură obișnuită. Magneziul sub formă de așchii se dizolvă în soluția eterică a unui compus halogenat organic, în absența apei, formîndu-se un compus Grignard. De exemplu, cu bromura de metil CH_3Br se formează *bromură de metil magneziu*, CH_3MgBr. Compușii Grignard, numiți și *organo-magnezieni*, se utilizează la unele sinteze în chimia organică.

Calciul, stronțiul și bariul se aseamănă ca reactivitate chimică față de aer și de apă cu metalele alcaline, păstrîndu-se în absența aerului în glicerină, pe-

trol lampant etc. De aceea ele se numesc metale alcalino-pământoase propriu-zise spre deosebire de beriliu și magneziu care se numesc metale alcalino-pământoase.

Calciul, stronțiul și bariul se dizolvă în amoniac lichid, dînd soluții negre. La evaporarea amoniacului se depun cristale aurii de *hexammine*, $M^{II}(NH_3)_6$, în care M^{II} = Ca, Sr, Ba.

9.5. Întrebuințări. Magneziul este singurul metal al grupei IIa care se folosește în cantități mari la obținerea unor aliaje ca *magnaliul* (cu 3—20% Mg și restul Al), *duraluminiul* (3—5% Cu, 1% Mg, 0,5—0,8% Mn și restul Al) și *metalul electron* (90% Mg și restul fiind Al cu cantități mici de Zn, Mn și Si) care are o densitate foarte mică (1,8).

9.6. Compușii principali ai metalelor alcalino-pământoase.

9.6.1. Oxizi și peroxizi.

9.6.1.1. Oxizi. Oxizii acestor metale se obțin, de regulă, prin calcinarea carbonaților. De exemplu, oxidul de calciu rezultă prin calcinarea carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

iar cel de bariu prin calcinarea carbonatului de bariu în prezența cărbunelui:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO$$

Dintre oxizi cei mai însemnați sînt *oxidul de magneziu*, MgO, numit și *magnesia usta* (magnezie arsă), existent în natură ca mineral de culoare verde, numit *periclas* și *oxidul de calciu*, CaO, numit și *var nestins*.

9.6.1.2. Peroxizi. Peroxizii de calciu, stronțiu și bariu au formula $M^{II}O_2 \cdot 8H_2O$ și se obțin prin acțiunea apei oxigenate asupra hidroxizilor respectivi:

$$M^{II}(OH)_2 + H_2O_2 = M^{II}O_2 + 2H_2O$$

Peroxidul de bariu, BaO_2, are structura:

$$Ba^{2+}\left[:\ddot{O}—\ddot{O}:\right]^{2-}$$

și se utilizează la obținerea apei oxigenate.

9.6.2. Hidroxizi. Ca $(OH)_2$, Sr $(OH)_2$ și Ba $(OH)_2$ rezultă prin acțiunea apei asupra oxizilor respectivi. De exemplu, oxidul de calciu dă cu apa *dihidroxid de calciu* (var stins):

$$CaO + H_2O = Ca\ (OH)_2$$

reacția fiind puternic exotermă.

9.6.2.1. Dihidroxidul de beriliu, $Be(OH)_2$, se obține sub forma unui precipitat alb, gelatinos, introducînd în soluții ale sărurilor de beriliu ioni de hidroxid:

$$BeCl_2 + 2NaOH = Be(OH)_2 + 2NaCl$$

Avînd caracter amfoter, se dizolvă în hidroxizi alcalini, formîndu-se *trihidroxoberilați*:

$$Be(OH)_2 + OH^- = [Be(OH)_3]^-$$

sau *tetrahidroxoberilați:*

$$Be(OH)_2 + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$$

9.6.2.2. Dihidroxidul de magneziu, $Mg\ (OH)_2$, se obține la introducerea ionilor de hidroxid în soluția unei sări de magneziu:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg\ (OH)_2 + 2NaCl$$

Are caracter bazic și la incandescență pierde apa, dînd oxid:

$$Mg\ (OH)_2 - H_2O = MgO$$

9.6.2.3. Dihidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, se formează, după cum s-a amintit mai sus, prin combinarea oxidului de calciu cu apa. $Ca\ (OH)_2$ în soluție apoasă se numește *apă de var*, iar suspensia acestuia în apă *lapte de var* și se întrebuințează la văruirea locuințelor.

9.6.2.4. Dihidroxizii de stronțiu și bariu, $Sr(OH)_2$ și Ba $(OH)_2$, se obțin prin combinarea oxizilor respectivi cu apa:

$$BaO + H_2O = Ba\ (OH)_2$$

$$SrO + H_2O = Sr\ (OH)_2$$

9.6.3. Săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase. Sărurile acestor metale atît în stare cristalizată cît și în stare dizolvată sînt formate din ioni, cu excepția celor de beriliu. De exemplu, *diclorura de beriliu*, $BeCl_2$, se dizolvă în benzen, deoarece conține atomi legați prin covalențe ca și BCl_3. Momentul electric al diclorurii de beriliu în soluție benzenică este nul, deoarece atomii acesteia au o așezare liniară Cl—Be—Cl. La dizolvarea în apă diclorura de beriliu hidrolizează:

$$BaCl_2 + H_2O \rightleftharpoons BeO + 2HCl$$

Diclorura de magneziu, $MgCl_2$, formează cristalohidrați cu 2, 4, 6, 8 și 12 H_2O, cel mai stabil fiind *hexahidratul*, întîlnit în sarea mixtă, numită *carnalită*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Sulfatul de magneziu, $MgSO_4$, formează mai mulți cristalohidrați, dintre care *monohidratul*, $MgSO_4 \cdot H_2O$ (kieserit) și *heptahidratul*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, (sare amară) sînt cei mai cunoscuți. Sulfatul de magneziu heptahidrat este utilizat în medicină.

Difluorura de calciu, CaF_2, se află în natură ca *fluorină* și este greu solubilă în apă.

Diclorura de calciu, $CaCl_2$, este anhidră sau hidratată cu mai multe molecule de apă, dintre care *hexahidratul*, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, se utilizează la facerea unor amestecuri răcitoare. Clorura de calciu anhidră fiind higroscopică, se utilizează la uscarea gazelor, cu excepția amoniacului cu care se combină, dînd $CaCl_2 \cdot 8NH_3$. Ea se folosește și la anhidrificarea benzenului și a eterului etilic.

Sulfatul de calciu, $CaSO_4$, este anhidru sau hidratat cu două molecule de apă, cînd se numește *ghips*. *Semihidratul* sulfatului de calciu, $2CaSO_4 \cdot H_2O$, se numește *ipsos*.

Cele mai cunoscute dintre sărurile stronțiului sînt *diclorura de stronțiu*, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, *diazotatul de stronțiu*, $Sr(NO_3)_2$ și *sulfatul de stronțiu* $SrSO_4$, iar dintre sărurile bariului *diclorura*, $BaCl_2$, *diazotatul*, $Ba(NO_3)_2$, *sulfatul*, $BaSO_4$ și *carbonatul*, $BaCO_3$.

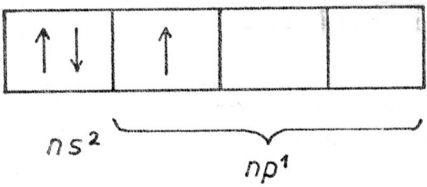
Sulfatul de bariu absoarbe razele X și, de aceea, este folosit în medicină la radioscopii gastro-intestinale.

Ionii metalelor alcalino-pămîntoase sînt hidratați ca și ionii metalelor alcaline, numărul moleculelor de apă fiind menționate în paranteză în dreptul fiecărui ion: $Mg^{2+} \cdot 14H_2O$, $Ca^{2+} \cdot 10H_2O$, $Sr^{2+} \cdot 8H_2O$ și $Ba^{2+} \cdot 4H_2O$ față de $Li^{+} \cdot 13H_2O$, $Na^{+} \cdot 8H_2O$, $K^{+} \cdot 4H_2O$. De aici se poate observa că ionii sînt cu atît mai puternic hidratați, cu cît raza lor este mai mică și sarcina electrică mai mare.

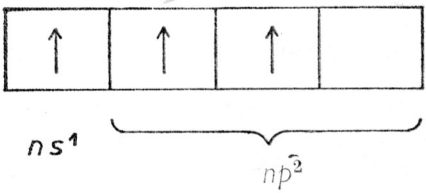
Capitolul 10

GRUPA III*a*

Atomii elementelor bor, aluminiu, galiu, indiu și taliu au în stratul exterior trei electroni de valență:



De aceea aceste elemente aparțin grupei III *a* și au valența maximă trei mai ales în compușii halogenați și în cei oxigenați. În cazul borului și aluminiului predomină numărul compușilor în care aceste elemente au valența trei, spre deosebire de galiu, indiu și mai ales de taliu care este mai mult monovalent decît trivalent. Această diferențiere se datorește excitării atomilor de bor și aluminiu, în care un electron *s* este promovat într-un orbital *p* cu formarea a trei orbitali hibrizi:



Hibridizarea în atomii de galiu, indiu și taliu se face din ce în ce mai greu și, de aceea, aceste elemente sînt trivalente cînd participă la formarea legăturilor chimice cei trei electroni din orbitalii hibridizați s^1p^2

și monovalente cînd ia parte numai electronul din orbitalul p.

Atomii elementelor din grupa III*a* ionizează, formîndu-se ioni trivalenți: $X - 3e^- = X^{3+}$ cu excepția atomilor de bor și uneori a atomilor de aluminiu. Atomii de galiu, indiu și taliu ionizează, dînd și ioni monovalenți: $X - e^- = X^+$.

Pe lîngă covalența trei, manifestată de atomii excitați, avînd hibridizarea sp^2, elementele grupei III*a* formează și legături coordinative, în care atomii sînt acceptori de electroni, avînd numărul de coordinație patru, cu excepția aluminiului care are și numărul de coordinație șase.

În timp ce borul este semimetal cu un caracter ușor nemetalic, celelalte elemente ale grupei au caracter metalic. Cu hidrogenul elementele grupei III*a* formează hidruri moleculare: $(BH_3)_2$, $(AlH_3)_n$, $(GaH_3)_2$, $(InH_3)_n$, $(TlH_3)_2$, dintre care hidrurile de bor, galiu și taliu sînt dimerizate, iar celelalte polimerizate, moleculele fiind unite prin legături de hidrogen. Cu oxigenul elementele din grupa III*a* formează oxizi, X_2O_3, al căror caracter variază de la bor la taliu. Astfel, B_2O_3 este anhidridă acidă, Al_2O_3 se manifestă ca anhidridă acidă numai în mediu puternic bazic, iar în medii bazice și acide se comportă ca anhidridă bazică. Oxizii Ga_2O_3 și In_2O_3 sînt amfoteri, Tl_2O_3 este slab amfoter, iar Tl_2O este puternic bazic.

Elementele din grupa III*a* cu excepția borului formează săruri în care manifestă un caracter electropozitiv și săruri duble, ca, de exemplu, sulfați dubli (alaun) izomorfi ca $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $M^IGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și $M^IIn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, iar taliul formează sulfați dubli de tipul $M^ITl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Cel mai important element al grupei III*a* este aluminiul.

10.1. Aluminiul.

10.1.1. Stare naturală. Aluminiul este metalul cel mai răspîndit din natură, constituind 7,45% din masa scoarței terestre. Se află numai sub formă de compuși, dintre care cei mai însemnați sînt *feldspații*, în care intră un grup format de *ortoclaz*, $KAlSi_3O_8$ și *celsian*,

$BaAl_2Si_2O_8$ și altul reprezentat de *albită*, $NaAlSi_3O_8$ și *anortită*, $CaAl_2Si_2O_8$. Prin degradarea feldspaților se formează *caolin* și *argilă*. Componentul principal al caolinului este *caolinita*, $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ sau $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, iar argila are compoziția $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Ceilalți compuși minerali sînt *corindonul*, Al_2O_3 *bauxita*, $AlO(OH)$ și *criolita*, $Na_3[AlF_6]$.

10.1.2. Obținere. Mai întîi se procură alumina (trioxidul dialuminic) din care se va extrage aluminiul. Alumina se obține din bauxite sărace în fier și dioxid de siliciu prin procedeul B a y e r. Bauxitele după calcinare și pulverizare se tratează cu NaOH în autoclave la 160—180° și 4—6 *atm*. Se formează *tetrahidroxoaluminat de sodiu*, $Na[Al(OH)_4]$. Acesta fiind solubil în apă, trece în soluție, care se filtrează pentru îndepărtarea hidroxizilor de fier și a altor impurități (noroaie roșii). Introducîndu-se în soluția de tetrahidroxoaluminat de sodiu un curent de dioxid de carbon, se obține trihidroxid de aluminiu:

$$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Prin calcinarea trihidroxidului de aluminiu în cuptoare rotative la 1200° se obține trioxidul dialuminic:

$$2Al(OH)_3 - 3H_2O = Al_2O_3$$

Aluminiul se obține apoi prin electroliza trioxidului dialuminic în stare topită. Pentru a-i micșora temperatura de topire de la 2050° la 980°, se adaugă alumineі criolită ca fondant. În cuva electrolitică din oțel căptușită cu grafit, care reprezintă catodul, se introduce topitura, în care se suspendă mai multe blocuri tot de grafit, care formează anodul. La trecerea curentului electric de intensitate mare (50 000*A*), oxigenul ajunge la anod, unde se combină cu carbonul, dînd oxizii respectivi, iar aluminiul în stare topită se strînge la catod.

Aluminiul astfel obținut trebuie rafinat pe cale electrolitică. În țara noastră bauxitele, exploatate în regiunea Pădurea Craiului, la Dobrești și Chistac, sînt îmbogățite în Al_2O_3 la Uzina de alumină din Oradea

prin procedeul B a y e r, iar la Uzina de aluminiu din Slatina are loc electroliza aluminei.

10.1.3. Proprietăți fizice. Aluminiul este un metal ușor ($\rho = 2,7$), cristalizat în rețele cubice cu fețe centrate, foarte bun conducător de căldură și electricitate, care poate fi tras în foi și sîrme foarte subțiri.

10.1.4. Proprietăți chimice. Aluminiul are un caracter electropozitiv accentuat, însă la temperatura obișnuită, în contact cu oxigenul și vaporii de apă din aerul atmosferic, se formează o peliculă foarte fină la suprafața sa care-l protejează față de acțiunea aerului și a apei. Dacă însă suprafața unei table de aluminiu este amalgamată prin frecare cu o soluție de clorură mercurică sau chiar cu mercur metalic și expusă la aer, se produc unele excrescențe de trihidroxid de aluminiu sub acțiunea vaporilor de apă din aer.

La 700° aluminiul fin divizat arde cu lumină puternică, dînd trioxid:

$$2Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3 \quad \Delta H = -402 \text{ kcal/mol}$$

Amestecul de aluminiu pulverulent și oxid de fier (III), numit *termit*, fiind aprins cu o *cireașă de aprindere* (o panglică de magneziu introdusă parțial în termit care poate fi aprinsă), are loc reacția:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe \quad \Delta H = -195 \text{ kcal/mol}$$

în care căldura degajată ridică temperatura amestecului la 2000°, astfel încît fierul se topește și trioxidul dialuminic plutește la suprafața lui. Pe această reacție se bazează *aluminotermia*, prin intermediul căreia se obțin unele metale ca vanadiul, cromul, manganul etc.

Aluminiul se combină cu clorul și bromul la temperatura obișnuită, iar cu iodul, la cald, dînd halogenurile respective. Cu azotul și cu carbonul se combină la temperaturi înalte, formînd nitrura, AlN și carbura, Al_4C_3. Reacționează cu acizii minerali la cald, formînd sărurile respective. Este pasiv față de acidul azotic datorită peliculei de oxid care-l apără, însă la cald pierde această proprietate. De aceea acidul azotic poate fi transportat în recipiente de aluminiu.

Cu hidroxizii alcalini în soluție apoasă reacționează în două etape. Inițial pelicula de Al_2O_3 fiind îndepărtată de soluția hidroxidului alcalin, aluminiul reacționează cu apa:

$$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3/2H_2$$

iar trihidroxidul de aluminiu format reacționează cu hidroxidul alcalin, dînd *tetrahidroxoaluminatul* respectiv:

$$Al(OH)_3 + M^IOH = M^I[Al(OH)_4]$$

10.1.5. Întrebuințări. Aluminiul a înlocuit aproape total cuprul în electrotehnică, conductivitatea sa electrică fiind aproape jumătate din cea a cuprului și fiind de aproape trei ori mai ușor decît acesta. Fiind bun conducător de căldură și stabil față de apă și aer, aluminiul este folosit la confecționarea cisternelor, refrigerentelor etc. În stare topită este pulverizat cu flacăra oxiacetilenică pe suprafața altor metale (metalizare). Se folosește, de asemenea, pentru *alitarea* pieselor de oțel și fontă împotriva coroziunii.

Amestecat cu NH_4NO_3 și cărbune aluminiul formează *amonalul*, utilizat ca exploziv. Avînd caracter reducător, este utilizat ca atare în unele reacții din chimia organică. Aluminiul sub formă de foiță a înlocuit staniolul la împachetarea unor alimente, deoarece foița de aluminiu este mai ieftină.

10.1.5.1. Aliaje. Cele mai cunoscute aliaje ale aluminiului sînt *hidronaliul* cu 3—12% magneziu (rezistent la coroziunea apei de mare și a alcaliilor) și *siluminul* cu 12—14% siliciu (rezistent la acțiunea acizilor), precum și duraluminiul și magnaliul despre care s-a amintit la magneziu.

10.1.6. Compuși principali ai aluminiului.

10.1.6.1. Trioxidul dialuminic, Al_2O_3, numit și alumină, se află în natură cristalizat sub formă de *corindon* (incolor), *topaz* (galben), *rubin* (roșu), *safir* (albastru), *ametist* (violet) și *emeri* (șmirghel) (negru). Toate aceste varietăți ale trioxidului dialuminic au

durități în jur de 9 (Mohs). Acest trioxid este amfoter și este utilizat ca *abraziv*, la așchierea unor materiale, la confecționarea cărămizilor refractare, la obținerea aluminiului etc.

10.1.6.2. Oxihidroxidul de aluminiu, AlO(OH), se află în natură în bauxite și ca *diaspor* (rombic).

10.1.6.3. Trihidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, se află în natură ca mineral numit *hidrargilită* și este amfoter:

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$

$$[Al(OH)_4]^- + H^+ = Al(OH)_3 + H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$$

10.1.6.4. Trifluorura de aluminiu, AlF_3, se obține astfel:

$$Al + 3HF = AlF_3 + 3/2\ H_2$$

$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O$$

Cu fluoruri alcaline formează săruri complexe, de exemplu, hexafluoroaluminat trisodic:

$$AlF_3 + 3HaF = Na_3[AlF_6]$$

care este folosit ca fondant la obținerea aluminiului etc.

10.1.6.5. Triclorura de aluminiu, $AlCl_3$, se obține, trecîndu-se un curent de clor peste Al_2O_3 și cărbune:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2AlCl_3 + 3CO$$

Sublimează la 183° și în stare de vapori este dimerizată, Al_2Cl_6, pînă la 800°, cînd se transformă în monomer. Fumegă în aer datorită hidrolizei:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl$$

cristalizînd din soluție apoasă: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Dă săruri duble cu cloruri alcaline și se folosește mai ales în chimia organică (reacția Friedel-Crafts) și ca astringent în cosmetică.

10.1.6.6. Trisulfatul dialuminic, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, formează cu sulfații alcalini sulfați dubli (alauni.) De exemplu, *alaunul ordinar* (piatra acră) este $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Alaunii cristalizînd în același sistem cristalografic, sînt izomorfi.

10.1.6.7. Triacetatul de aluminiu, $Al(CH_3—COO)_3$, hidrolizează puternic și se utilizează ca mordant pentru bumbac, iar în medicină ca antiseptic.

STANIUL ȘI PLUMBUL

11.1. Staniul se află în natură sub formă de dioxid, SnO_2, numit *casiterită*, din care se obține prin reducere cu cărbune:

$$SnO_2 + C = Sn + CO_2$$

La temperatură obișnuită este stabil staniul *alb* ($\rho = 7{,}3$) și la temperaturi joase staniul *cenușiu* ($\rho = 5{,}7$). Transformarea staniului alb în staniu cenușiu începe la 18° și se numește *ciuma* (boala de muzeu) a staniului.

Dintre aliajele staniului cele mai importante sînt cele cu cupru, numite *bronzuri* și aliajul cu plumb pentru „lipirea" metalelor (eutecticul conține 73,9% Sn și 26,1% Pb și are $p \cdot t$ 181°).

11.1.1. Compuși principali ai staniului divalent.

Clorura de staniu (II), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, obținută prin dizolvarea staniului în acid clorhidric, este un reducător puternic.

Hidroxidul de staniu (II), $Sn(OH)_2$, rezultat ca un precipitat alb:

$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2$$

este amfoter, deoarece se dizolvă în hidroxizi alcalini, dînd *trihidroxostaniți:*

$$Sn(OH)_2 + OH^- = [Sn(OH)_3]^-$$

și în acizi, formîndu-se sărurile respective. De exemplu, în HCl dă $SnCl_2$:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$$

$Sn(OH)_2$ la cald trece în *oxid de staniu* (II) de culoare neagră:

$$Sn(OH)_2 - H_2O = SnO$$

Sulfura de staniu (II), SnS, rezultă prin combinarea elementelor la cald:

$$Sn + S = SnS$$

și este o substanță cafenie care se dizolvă în sulfură de amoniu galbenă, dînd *tiostanat de amoniu*, $(NH_4)_2SnS_3$:

$$SnS + (NH_4)_2S + S = (NH_4)_2SnS_3$$

Se cunosc, de asemenea, sulfatul de staniu (II), $SnSO_4$, azotatul de staniu (II), $Sn(NO_3)_2$ și acetatul de staniu (II), $Sn(CH_3—COO)_2$.

Sărurile staniului divalent (Sn^{2+}) sînt în general puțin stabile, fiind reducătoare și, de aceea, trec în săruri ale staniului tetravalent (Sn^{4+}): $Sn^{2+} — — 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$.

11.1.2. Compuși principali ai staniului tetravalent. *Hidrura de staniu* (IV), SnH_4, se formează prin dizolvarea aliajului Mg_2Sn în acid clorhidric:

$$Mg_2Sn + 4HCl = SnH_4 + 2MgCl_2$$

SnH_4 este un gaz incolor, foarte toxic.

Clorura de staniu (IV), $SnCl_4$, se obține la trecerea clorului peste staniu:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

$SnCl_4$ este lichidă și fumegă în aer. Este miscibilă în orice proporție cu solvenți nepolari ca CS_2 și C_6H_6; în $SnCl_4$ atomii de clor sînt situați în vîrfurile unui tetraedru în jurul atomului de staniu din centrul acestuia. Hidrolizează la dizolvarea ei în apă:

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows SnO_2 + 4HCl$$

SnO_2 rămîne în stare coloidală și $SnCl_4$ dă cu HCl acidul *hexaclorostanic*, $H_2[SnCl_6]$:

$$SnCl_4 + 2HCl = H_2[SnCl_6]$$

Atomii de clor din ionul $[SnCl_6]^{2-}$ sînt situați în vîrfurile unui octaedru. *Hexaclorostanatul de amoniu*,

$(NH_4)_2[SnCl_6]$, servește sub numele de sare *pink* (roză) în vopsitoria textilă ca mordant.

Dioxidul de staniu, SnO_2, se află în natură ca mineral (casiterită) și se utilizează la fabricarea emailurilor. Prin topirea lui cu NaOH sau KOH se formează *hexahidroxostanați:* $Na_2[Sn(OH)_6]$, respectiv $K_2[Sn(OH)_6]$, solubili în apă. În ionul $[Sn(OH)_6]^{2-}$ staniul are numărul de coordinație 6.

Prin acidularea soluției unui hexahidroxostanat rezultă precipitate voluminoase, solubile în acizi tari și în hidroxizi alcalini. Astfel de precipitate au compoziția $H_2[Sn(OH)_6]$, alcătuind compusul numit acid *a-stanic* care, la cald, trece în acid *b-stanic* (metastanic) H_2SnO_3.

11.2. Plumbul. Dintre minereurile plumbului cel mai însemnat este *galena*, PbS, care este prăjită în cuptoare speciale:

$$PbS + 3/2\ O_2 = PbO + SO_2$$

$$PbO + C = Pb + CO \text{ (reacție principală)}$$

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4 \text{ (reacție secundară).}$$

Plumbul aproape pur (99,99%) se numește plumb *moale* și se folosește sub formă de tablă la căptușirea aparaturii chimice. Aliajul plumbului cu 20% stibiu se numește plumb *tare* și este utilizat la turnarea caracterelor tipografice. Alicele din cartușele de vînătoare sînt de plumb cu 0,3% arsen.

Plumbul și compușii lui sînt toxici și intoxicația respectivă se numește *saturnism*. Ea poate avea loc pe cale digestivă, respiratorie și cutanată.

11.2.1. Compuși principali ai plumbului divalent. *Clorura de plumb* (II), $PbCl_2$, rezultată prin acțiunea ionilor Cl^- asupra sărurilor de Pb (II) solubile, se dizolvă în HCl concentrat sau în soluții concentrate ale clorurilor, dînd anionul complex divalent tetracloroplumbic:

$$PbCl_2 + 2Cl^- = [PbCl_4]^{2-}$$

Oxidul de plumb (II), PbO, se obține suflîndu-se un curent de aer peste plumb topit. Cînd operația respectivă are loc peste temperatura de 884° (*p.t.* al oxidului), oxidul rezultat se numește *litargă* (foițe rombice, galbene, uneori puțin roșcate din cauza miniului). Dacă oxidarea se face la o temperatură mai mică, se obține *masicotul* (pulbere galbenă).

Oxidul de plumb (II) prin reducere cu cărbune la 400—500° sau cu hidrogen la 240° dă plumb metalic.

Masicotul prin încălzire în aer trece în miniu.

Oxidul de plumb (II) se dizolvă în acizi, formînd sărurile respective. Este solubil și în hidroxizi alcalini, dînd *trihidroxoplumbiți* $M^{I}[Pb(OH)_3]$, respectiv *tetrahidroxoplumbiți*, $M^{II}[Pb(OH)_4]$.

Hidroxidul de plumb (II), $Pb(OH)_2$, se obține ca un precipitat alb, din soluția sărurilor de plumb (II) cu hidroxizi alcalini:

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2$$

Dintre sărurile plumbului divalent numai *azotatul de plumb* (II), $Pb(NO_3)_2$, și *acetatul de plumb* (II), $Pb(CH_3—COO)_2 \cdot 3H_2O$, sînt ușor solubile. Halogenurile PbX_2 sînt greu solubile, iar *sulfatul de plumb* (II), $PbSO_4$ și *cromatul de plumb* (II), $PbCrO_4$, sînt practic insolubili.

11.2.2. Compuși principali ai plumbului tetravalent. *Hidrura de plumb* (IV), PbH_4, se formează în cantități mici în cursul electrolizei în hidrogenul degajat la un catod de plumb sau:

$$Mg_2Pb + 4HCl = PbH_4 + 2MgCl_2$$

Dioxidul de plumb (IV), PbO_2, se obține prin oxidarea sărurilor plumbului divalent cu clor sau electrolitic la anod:

$$Pb^{2+} + O + H_2O = PbO_2 + 2H^+$$

Prin topire cu hidroxizi alcalini dă *hexahidroxoplumbați* ca, de exemplu, $K_2[Pb(OH)_6]$, izomorf cu *hexahidroxostanatul de potasiu*, $K_2[Sn(OH)_6]$.

Dioxidul de plumb este un oxidant puternic. De exemplu, oxidează acidul clorhidric la clor:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Miniul, Pb_3O_4, rezultă prin încălzirea masicotului în aer. Este o pulbere roșie, insolubilă în apă. Cu HNO_3 diluat dă azotat de plumb (II) și PbO_2 insolubil:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Prin urmare, miniul se comportă în această reacție ca un amestec de PbO_2 și 2PbO. În general este considerat încă ca un plumbat de plumb divalent, $Pb_2(PbO_4)$.

Tetraclorura de plumb, $PbCl_4$, se obține la dizolvarea dioxidului de plumb în HCl concentrat răcit:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

$$PbCl_4 \rightleftharpoons PbCl_2 + Cl_2$$

Cu halogenurile alcaline formează săruri complexe ca, de exemplu, *hexacloroplumbatul de potasiu:*

$$PbCl_4 + 2KCl = K_2[PbCl_6]$$

Sulfatul de plumb (IV), $Pb_2(SO_4)_2$, se obține prin electroliza acidului sulfuric de 80% în cuve electrolitice cu catod de plumb și diafragmă. Se cunosc, de asemenea, *acetatul de plumb* (IV), $Pb(CH_3—COO)_4$, și *tetraetilplumbul*, $Pb(C_2H_5)_4$, un lichid nehidrolizabil și foarte toxic, care se adaugă benzinei pentru îmbunătățirea calităților sale de combustibil.

Capitolul 12

METALE TRANZIȚIONALE

Elementele situate în grupele secundare *Ib* — VIII*b* ale sistemului periodic ai căror atomi au nivelele *d* sau *f* parțial ocupate cu electroni se numesc *metale tranziționale*. Astfel de metale în număr de 61 reprezintă 75,3% din cele 81 metale cunoscute pînă în 1972.

Metalele tranziționale sînt de trei feluri: *principale*, *lantanide* și *actinide*.

Metalele tranziționale au durități relativ mari, puncte de topire și de fierbere ridicate, sînt bune conducătoare de căldură și electricitate, rezistă la acțiunea acizilor, se aliază între ele sau cu alte metale, în marea lor majoritate au valențe variabile, ionii și compușii lor sînt colorați cel puțin într-una din stările de oxidare și dau compuși paramagnetici.

În perioada 4 de la scandiu ($Z = 21$) la zinc ($Z = 30$) cei cinci orbitali *3d* se completează succesiv cu electroni, după cum urmează, formîndu-se prima serie a metalelor tranziționale:

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4*s*	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3*d*	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

În timp ce configurația electronică exterioară a scandiului este $(3d^1)\ (4s^2)$, cea a zincului este $(3d^{10})\ (4s^2)$.

În perioada 5 de la ytriu ($Z = 39$) la cadmiu ($Z = 48$) cei cinci orbitali *4d* se completează succesiv cu electroni, formîndu-se a doua serie a metalelor tranziționale:

	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5*s*	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4*d*	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

În perioada 6 de la lantan ($Z = 57$) la mercur ($Z = 80$) completarea cu electroni diferă de cea a seriilor precedente: de la ceriu ($Z = 58$) cei șapte orbitali $4f$ se completează cu electroni, formîndu-se cele 14 lantanide (Ce-Lu), iar cei cinci orbitali $5d$ se completează succesiv cu electroni de la hafniu ($Z = 72$), luînd naștere a treia serie a metalelor tranziționale:

	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$6s$	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
$5d$	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

În perioada 7 principalul metal tranzițional este actiniul ($Z = 89$) a cărui configurație electronică exterioară este $(6d^1)(7s^2)$, fiind urmat de cele 16 actinide (Th-hahniu) cunoscute pînă în 1972.

În stări inferioare de valență compușii metalelor tranziționale sînt ionici, iar în cele superioare sînt covalenți.

Oxizii și hidroxizii metalelor tranziționale în stări inferioare de valență sînt bazici, în stări medii de valență amfoteri, iar în stări superioare de valență acizi.

Cationii metalelor tranziționale avînd sarcini nucleare mari și volume mici, tind să formeze legături coordinative donor-acceptor, dînd combinații complexe.

Dintre metalele tranziționale vor fi studiate numai fierul, cuprul, argintul, zincul, cadmiul și mercurul.

FIERUL

13.1. Stare naturală. Fierul formează 4,7% din masa scoarței terestre, aflîndu-se în natură atît în stare nativă cît și sub formă de compuși. Cele mai însemnate minereuri de fier sînt: oxidul de fier (III), Fe_2O_3, numit *hematită*, roșu și fibros; oxidul de fier (III), Fe_2O_3, numit *oligist*, de asemenea, roșu dar cristalizat, oxidul de fier (III) amestecat cu argilă numit *ocru roșu*, oxidul de fier (III) monohidrat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ sau FeO(OH) numit *limonită*, *ocrul galben* (limonită amestecată cu argilă), *magnetita*, Fe_3O_4 (oxid de fier divalent și oxid de fier trivalent) și *siderază* (carbonat de fier), $FeCO_3$.

13.2. Obținere. Fierul în stare pură se obține prin reducerea oxidului de fier (II) cu hidrogen, prin descompunerea termică a carbonilului de fier sau prin electroliza unei soluții apoase de sare de fier (II).

13.2.1. Metalurgia fierului. Reducerea oxizilor de fier cu cărbune are loc în cuptoare înalte (furnale), rezultînd fier topit care dizolvă cărbune, obținîndu-se aliaje cu un conținut pînă la 5% carbon numite *fonte*. Aceste aliaje sînt casante și, de aceea, pot fi numai turnate. În vederea prelucrării fontele trebuie transformate mai întîi în *oțeluri* prin decarburare.

Decarburarea fontelor se face prin procedeele B e s s e m e r, T h o m a s, S i e m e n s-M a r t i n și *electric*.

În procedeul B e s s e m e r se introduce un curent de aer prin fonta topită în *convertizoare* cu căptușeală acidă (cărămizi de silice). La sfîrșitul operației pentru reducerea oxidului de fier format se introduce aliajul numit *feromangan*; manganul acestui feroaliaj fiind

mai oxidabil decît fierul, are loc reducerea oxidului de fier:

$$FeO + Mn = Fe + MnO$$

Oțelul astfel obținut este casant și neforjabil datorită fosforului și sulfului care se află în fonte.

În procedeul Thomas căptușeala bazică a convertizoarelor, dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, reacționează cu oxizii fosforului și sulfului, dînd fosfați și sulfați care sînt îndepărtați sub formă de zgură, utilizată în agricultură ca îngrășămînt cu fosfor sub numele de *făina lui* Thomas.

În procedeul Siemens-Martin un amestec de fontă, fier vechi și minereu se topește în cuptoare a căror căptușeală poate fi de silice sau de dolomită.

Oțelurile obținute în cuptoare electrice sînt calitativ superioare față de celelalte.

13.3. Proprietăți fizice. Fierul este un metal albcenușiu din grupul metalelor grele ($\rho = 7{,}8$). Pînă la 906° fierul cristalizează în rețea cubică centrată intern, între 906° și 1401° în rețea cubică cu fețe centrate iar peste 1401° rețeaua cristalină revine la forma inițială. Fierul este feromagnetic (fier α) de la 0° la 768° (punct Curie), cînd devine paramagnetic. De la 768°—906° se numește fier δ, de la 906°—1401° fier γ și peste 1401° tot fier δ. Fierul se topește la 1528°.

13.4. Varietăți tehnice de fier. Fontele conțin 2—5% carbon și alți componenți, uneori pînă la 10%. Înainte de topire nu se înmoaie, deci nu pot fi forjate și sînt casante la rece. Fonta albă conține carbonul sub formă de *cementită*, Fe_3C, iar fonta cenușie conține acest element sub formă de grafit. Fonta albă este mai dură și mai casantă decît cea cenușie, topindu-se la 1100° și este utilizată ca materie primă pentru obținerea oțelurilor, în timp ce fonta cenușie se topește la 1200° și poate fi turnată în condiții bune.

Oțelurile cu mai puțin de 0,5% carbon sînt ductile, pot fi prelucrate bine cu ciocanul, se sudează bine și alcătuiesc ceea ce se numește *fierul forjabil*.

Oțelurile cu 1,5% carbon sînt dure, elastice și rezistente la rupere, servind la confecționarea uneltelor speciale pentru tăierea metalelor. Există și oțeluri *speciale* care pe lîngă carbon conțin cantități mai mari de vanadiu, crom, molibden, nichel, wolfram, cobalt. Astfel de oțeluri mai ales cele cu 18% Cr și 8% Ni se numesc de crom-nichel și sînt foarte rezistente la acțiunea acizilor.

13.5. Proprietăți chimice. Fiind situat înaintea hidrogenului în seria de activitate a metalelor, fierul înlocuiește hidrogenul din acizii diluați, formînd săruri ale fierului divalent:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

Prezintă pasivitate față de HNO_3 și H_2SO_4. Rezistent în aer uscat la temperatura obișnuită, în aer umed sub acțiunea ionilor de hidroniu fierul ruginește.

13.6. Compuși principali ai fierului divalent. *Clorura de fier* (II) anhidră, $FeCl_2$, este incoloră, iar cea hidratată, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, este verde și se utilizează ca mordant în vopsitoria textilă. Prin tratare cu hidroxizi alcalini dă *hidroxid de fier* (II), $Fe(OH)_2$, de culoare albă:

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaCl$$

care cu un exces de NaOH formează *tetrahidroxoferat de sodiu:*

$$Fe(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Fe(OH)_4]$$

iar prin oxidare în aer trece în hidroxid de fier (III), $Fe(OH)_3$, brun-roșcat.

Sulfatul de fier (II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, *calaicanul*, este ușor solubil în apă, este verde și formează cu sulfații metalelor alcaline sulfați dubli ca, de exemplu, *sulfatul dublu de fier și amoniu*, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, numit *sarea* lui Mohr. Calaicanul este utilizat ca mordant în vopsitoria textilă și ca îngrășămînt agricol pentru solurile cu reacție bazică, în care fierul din sol trece într-o formă inaccesibilă plan-

telor și de aceea se îmbolnăvesc de *cloroză*. Pomii fructiferi bolnavi de cloroză se tratează cu o soluție de 0,5% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de 2—3 ori în cursul unui ciclu de vegetație.

Carbonatul de fier, $FeCO_3$, se află în natură ca *siderază* sau în apele feruginoase ca *hidrogenocarbonat de fier*, $Fe(HCO_3)_2$.

13.6.1. Complecși ai fierului divalent.

Halogenurile de fier reacționează cu amoniacul, dînd combinații complexe care conțin *ionul hexamminoferat* (II), $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, instabil.

Halogenurile de fier dau combinații complexe care conțin *ionul hexacianoferat* (II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

$$FeCl_2 + 2KCN = Fe(CN)_2 + 2KCl$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Hexacianoferatul (II) *de potasiu*, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, este galben, netoxic și dă cu o sare de fier (III) un precipitat de *albastru de Berlin (de Prusia)*:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

13.7. Compuși principali ai fierului trivalent.

Clorura de fier (III), $FeCl_3$, anhidră, este higroscopică, iar cea hidratată cristalizează cu 6 molecule de apă: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ și este galbenă. Clorura de fier (III) se dizolvă în apă, utilizîndu-se la coagularea albuminelor deci și ca hemostatic. Cu clorurile metalelor alcaline formează săruri duble de tipul $M^I[FeCl_4]$ și $M^I_2[FeCl_5)]$.

Prin tratarea clorurii de fier (III) cu hidroxizi alcalini se formează hidroxidul de fier (III):

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

Prin calcinare hidroxidul de fier (III) pierde apa, trecînd în *oxid de fier* (III):

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Trioxidul de fier numit și α-Fe_2O_3 are structura compactă a α-corindonului (α-Al_2O_3).

Sulfatul de fier (III), $Fe_2(SO_4)_3$, utilizat ca mordant în vopsitoria textilă, la prepararea alaunilor de fier, $MFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: *alaunul de fier și amoniu*, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, *alaunul de fier și potasiu*, $KFe(SO_4) \cdot 12H_2O$, uztilizați în vopsitoria textilă.

Sulfocianura (rodanura) *de fier* (III), $Fe(SCN)_3$, este roșie și se formează prin tratarea unei sări de fier (III) cu rodanură de amoniu:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN = Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

13.7.1. Complecși ai fierului trivalent.

Hexacianoferatul (III) *de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$, rezultă prin oxidarea cu clor a hexacianoferatului (II) de potasiu:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 1/2Cl_2 = [Fe(CN)_6]^{3-} + Cl^-$$

Este o substanță cristalină, roșie, solubilă în apă și toxică, deoarece anionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este instabil, punînd în libertate ioni CN^-. Prin tratare cu o sare de fier (II) se obține un precipitat numit *albastrul lui* Turnbull:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Fe^{2+} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Capitolul 14

GRUPA CUPRULUI

Din grupa Ib , numită grupa cuprului, fac parte metalele: cupru, argint, aur. Atomii acestor elemente au în penultimul strat 18 electroni și în ultimul strat un electron ca și atomii metalelor alcaline.

Penultimul și ultimul strat electronic al atomilor acestor metale au următoarea configurație electronică:

$$Cu:(3s^2)(3p^6)(3d^{10})(4s^1)$$

$$Ag:(4s^2)(4p^6)(4d^{10})(5s^1)$$

$$Au:(5s^2)(5p^6)(5d^{10})(6s^1)$$

Atomii acestor metale avînd cîte 18 electroni în straturile penultime (M, N respectiv O), cedează electroni și din orbitalii $3d$, 4d, respectiv $5d$ și de aceea se prezintă în stări de valență variabile. Grupa Ib este singura din sistemul periodic în care valențele maxime II ale cuprului și argintului și valența maximă III a aurului sînt mai mari decît numărul grupei. Însă compușii cei mai stabili sînt ai cuprului divalent, ai argintului monovalent și ai aurului trivalent.

14.1. Stare naturală. În stare naturală cuprul și argintul se află atît în stare nativă cît și sub formă de compuși, iar aurul numai în stare nativă, în nisipul de cuarț, în filoane și în pirita auriferă. Cele mai cunoscute dintre mineralele cuprului sînt *cuprita*, Cu_2O, *calcozina*, Cu_2S, *calcopirita*, $CuFeS_2$, *azurita*, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$ și *malachita*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Cuprul se află în țara noastră sub formă de pirită cupriferă la Altîntepe (Dobrogea), Baia Sprie (Maramureș), Ocna de Fier (Banat) etc.

Argintul se află ca *argentită*, Ag_2S, iar aurul ca *silvanită* (telurură dublă de argint și aur), $AgAu.Te_4$.

Aurul se află în țara noastră în Munții Apuseni, la Brad, Săcărîmb, Baia de Arieș și pe lîngă Baia Mare, la Băiuț, Cavnic, Baia Sprie.

14.2. Proprietăți fizice. Cuprul este roșcat-arămiu, argintul alb-argintiu și aurul galben-auriu. Avînd densități mai mari decît 5, sînt metale grele, care se topesc și fierb la temperaturi ridicate. Sînt foarte maleabile și ductile, aurul fiind cel mai maleabil și mai ductil dintre toate metalele.

14.3. Proprietăți chimice. Metalele din grupa I*b* fiind situate după hidrogen în seria activității metalelor, nu pot înlocui hidrogenul din acizii diluați. Aceste metale, cu excepția aurului, reacționează numai cu acizii puternic oxidanți (HNO_3, H_2SO_4), aurul fiind oxidat de apa regală la clorură de aur (III) și în ultimă instanță la acid tetracloroauric $H(AuCl_4)$.

Electropozitivitatea scade în grupa I*b* de la cupru la aur. De aceea la incandescență numai cuprul se combină cu oxigenul, dînd oxid de cupru (II):

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

iar cînd concentrația oxigenului este insuficientă, se formează oxid de cupru (I):

$$2Cu + 1/2O_2 = Cu_2O$$

Cuprul în aer umed și în prezența dioxidului de carbon *coclește*, adică formează un strat superficial de *carbonat de cupru bazic* numit *cocleală*, care apără restul metalului împotriva coroziunii și este foarte toxică.

Ionii pozitivi la valență maximă au caracter oxidant. Astfel, clorura de staniu (II) se oxidează la clorură de staniu (IV) pe seama clorurii de aur (III), care se reduce la aur metalic:

$$\begin{array}{l|l} 3 & Sn^{2+} - 2e^- = Sn^{4+} \\ 2 & Au^{3+} + 3e^- = Au^\circ \end{array}$$

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au^\circ$$

14.4. Întrebuințări. Pentru confecționarea conductorilor electrici cuprul trebuie să fie foarte pur, deoarece orice impuritate îi reduce conductivitatea electrică. Cuprul este utilizat, de asemenea, în metalurgie la obținerea unor aliaje ca *alamele* (Cu + Zn), *bronzurile* (Cu + Sn), *bronzurile de aluminiu* (Cu + Al), *constantanul* (60% Cu + 40% Ni), *nichelina* (80% Cu + + 20% Ni), aliajul D e w a r d a (Al + Cu + Zn) etc.

Aliajul argintului cu 10—15% cupru se utilizează, de regulă, la confecționarea unor instrumente medicale, obiecte casnice, podoabe, aparate chimice, monede etc.

Aurul fiind un metal moale, se utilizează, de obicei, aliat mai ales cu argintul și cuprul. Proporția aurului în aliajele sale se exprimă în carate, net deosebite de cele ale diamantului. De exemplu, dacă aurul 100% are 24 carate, aurul 1% are 0,24 carate, astfel încît aurul 50% are 50 x 0,24 = 12 carate, aurul 75% are 75x 0,24 = 18 carate ș. a. m. d.

Aliajul aurului cu 6% platină și 24% argint este utilizat la confecționarea unor instrumente folosite în electronică.

14.5. Compuși principali ai cuprului.

14.5.1. Compuși ai cuprului monovalent.

14.5.1.1. Oxidul de cupru (I), Cu_2O, se obține sub forma unui precipitat roșu-cărămiziu cu ajutorul reactivului F e h l i n g. Acest reactiv este o soluție albastră închisă care conține sulfat de cupru, sare S e i g n e t t e și NaOH în exces. Cuprul divalent formează cu sarea S e i g n e t t e un complex albastru închis, care se menține în mediu puternic bazic. La fierbere în prezența unui reducător ca glucoza complexul respectiv se descompune, formîndu-se hidroxid de cupru (II), care la cald trece în oxid de cupru (II):

$$Cu(OH)_2 - H_2O = CuO$$

Între glucoză și oxidul de cupru (II) are loc o reacție redox, în care glucoza este oxidată la acid gluconic pe seama oxidului de cupru (II), care este redus la oxid de cupru (I):

$$R - CHO + 2CuO = R - COOH + Cu_2O$$

14.5.1.2. Halogenurile de cupru (I), CuX, sînt practic insolubile în apă: CuCl, CuBr, CuI. Cristalizează în sistemul cubic, fiecare atom de cupru aflîndu-se în centrul unui tetraedru, fiind înconjurat de patru atomi de halogen și invers, legăturile dintre atomi fiind covalente (cu un anumit caracter ionic).

Halogenurile cuprului (I) se dizolvă în amoniac, dînd *amminocomplecși*:

$$CuX + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]\,X$$

în care numărul de coordinație al cuprului este 2, cele două molecule de amoniac și atomul de cupru fiind în aceeași linie:

$$[H_3N - Cu - NH_3]\,X$$

14.5.1.3. Cianura de cupru (I), CuCN, este o substanță pulverulentă, albă, practic insolubilă în apă, ca și *sulfocianura de cupru* (I), CuSCN. Cianura de cupru (I) se dizolvă într-o soluție de KCN, dînd sarea complexă, $K_3\,[Cu(CN)_4]$:

$$CuCN + 3KCN + K_3[Cu(CN)_4]$$

în care numărul de coordinație al cuprului este 4, cele patru grupe CN fiind așezate în vîrfurile unui tetraedru, iar atomul de cupru este situat în centrul acestuia.

14.5.2. Compuși ai cuprului divalent.

14.5.2.1. Oxidul de cupru (II), CuO, este de culoare neagră și se află în natură, cristalizat în sistemul triclinic, sub numele de *tenorită*. Se obține prin încălzirea cuprului în aer:

$$Cu + 1/2\ O_2 = CuO$$

sau prin calcinarea carbonatului de cupru:

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$

Prin încălzirea oxidului de cupru (II) se degajă oxigen:

$$2CuO \xrightarrow{1200^\circ} Cu_2O + 1/2O_2;\ Cu_2O \xrightarrow{1800^\circ} 2Cu + 1/2O_2$$

14.5.2.2. Hidroxidul de cupru (II), $Cu(OH)_2$, se obține prin precipitarea soluțiilor sărurilor de cupru (II) cu ajutorul hidroxizilor alcalini:

$$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCl$$

Hidroxidul de cupru (II) se dizolvă în acid, dînd săruri:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

sau în hidroxizi alcalini, dînd o soluție albastră-violetă.

Hidroxidul de cupru (II) se dizolvă în soluția apoasă de amoniac, formîndu-se o soluție albastră închisă, în care se află *dihidroxid tetramminocupric*, care este o bază tare:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Soluția rezultată se numește reactiv S c h w e i z e r și dizolvă celuloza.

14.5.2.3. Clorura de cupru (II), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, se obține din CuO și HCl:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

și se prezintă sub formă de cristale albastre. La cald se anhidrifică, adică pierde apa în întregime, transformîndu-se într-o masă brună. Clorura de cupru (II) se dizolvă în HCl, dînd *acidul complex tetraclorocupric*, $H_2[CuCl_4]$:

$$CuCl_2 + 2HCl = H_2[CuCl_4]$$

a cărui sare de cupru (II) *tetraclorocupratul de cupru* (II), $Cu[CuCl_4]$, este o combinație autocomplexă.

Clorura de cupru (II) formează cu NH_3 în absența apei o *hexammină*, $CuCl_2 \cdot 6NH_3$.

14.5.2.4. Sulfatul de cupru (II), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, numit de obicei *piatră vînătă* datorită culorii sale, se obține prin dizolvarea cuprului în H_2SO_4 diluat în prezența unui curent puternic de aer:

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

sau prin dizolvarea lui în H_2SO_4 concentrat:

$$\begin{aligned} Cu + H_2SO_4 &= CuO + H_2O + SO_2 \\ CuO + H_2SO_4 &= CuSO_4 + H_2O \\ \hline Cu + 2H_2SO_4 &= CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \end{aligned}$$

Sulfatul de cupru anhidru se prezintă în cristale rombice, albe, care în prezența apei se colorează în albastru.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cristalizează în sistemul triclinic. Prin încălzire pierde treptat apa, trecînd în trihidrat și apoi în monohidrat:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot H_2O$$

și se anhidrifică peste 200°:

$$CuSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

În $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ionul Cu^{2+} se află în centrul unui octaedru, fiind înconjurat de șase atomi de oxigen, dintre care patru fac parte din molecule de apă și doi din ioni SO_4^{2-}. A cincea moleculă de apă se unește prin patru legături de hidrogen de atomii de oxigen ai moleculelor de apă și ai ionilor sulfat.

Soluția de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se colorează în albastru cu NH_3. Colorarea se datorește formării ionului *tetramminocupric* $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, stabil și solubil în apă; Prin evaporarea soluției rezultă cristale de $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$. Altfel spus sînt înlocuite cu NH_3 numai moleculele de apă legate coordinativ de ionul Cu^{2+}.

Sulfatul de cupru în soluție de 1% se utilizează la tratarea grîului de sămînță împotriva mălurii, precum și la dezinfectarea semințelor unor legume (ardei, morcovi, vinete etc.).

Zeama bordeleză (zeama cuprocalcică) este un amestec de $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ și $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 3Ca(OH)_2$, utilizat la stropitul viței-de-vie împotriva unei ciuperci numită *Plasmopora* viței-de-vie (mană). Împotriva acestei ciuperci se utilizează și *oxiclorura de cupru* (II), $3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 3H_2O$, dizolvată în acizi diluați.

14.5.2.5. Acetatul de cupru (II), $Cu(CH_3—COO)_2 \cdot H_2O$, se prezintă sub formă de cristale minuscule, verzi, care se utilizează ca pigment verde în pictură, în ceramică și ca insecticid. La 100° se anhidrifică.

Sarea dublă de acetat și arsenit de cupru, *acetoarsenitul de cupru*, $Cu(CH_3—COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, se folosește ca insecticid puternic sub numele de „verde de Paris" (foarte toxic din cauza arsenului).

14.5.2.6. Complecși ai cuprului divalent. Cianura de cupru (II), $Cu(CN)_2$, prin dizolvarea într-un exces de KCN dă combinația complexă numită *tetracianocuprat* (II) *de potasiu*, $K_2[Cu(CN)_4]$, stabil, incolor și foarte solubil în apă.

Față de alte metale grele cuprul este puțin toxic, doza letală pentru om fiind în jurul a 10 *g*. În sîngele unor crustacei și moluște *hemocianina* care conține cupru are același rol ca hemoglobina din sîngele vertebratelor.

14.6. Compuși principali ai argintului.

În marea majoritate a compușilor lui argintul este monovalent.

14.6.1. Compuși ai argintului monovalent.

14.6.1.1. Oxidul de argint (I), Ag_2O, se obține prin introducerea ionilor de hidroxid în soluții cu Ag^+. Se formează intermediar hidroxid de argint care fiind nestabil, trece în oxid:

$$Ag^+ + OH^- = AgOH$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

14.6.1.2 Halogenurile de argint (I), AgX, dintre care *fluorura*, AgF, este solubilă în apă, iar cealelalte sînt practic insolubile.

Clorura de argint (I), AgCl, este albă, *bromura*, AgBr, albă inițial devine gălbuie, iar *iodura*, AgI, este galbenă.

Clorura de argint (I) se dizolvă în soluția de amoniac, dînd complexul $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Solubilitatea bromurii de argint în soluția de amoniac este mai mică decît cea a clorurii, iar iodura de argint este practic

insolubilă, deoarece produsul ei de solubilitate, $[Ag^+]\,[I^-]$, este foarte mic.

Halogenurile argintului monovalent se descompun în elemente sub acțiunea luminii și această reacție fotochimică stă la baza fotografiei.

14.6.1.3. Azotatul de argint, $AgNO_3$, se obține prin dizolvarea argintului în acid azotic. Se prezintă sub formă de cristale rombice incolore, ușor solubile în apă. Este redus de unii compuși organici la argint metalic și, de aceea, azotatul de argint înnegrește pielea.

Alte săruri ale argintului monovalent sînt: *sulfatul diargentic*, Ag_2SO_4 și *acetatul de argint* $Ag(CH_3—COO)$, care sînt solubile în apă. Există și săruri ale argintului monovalent, practic insolubile în apă ca, de exemplu, *carbonatul diargentic*, Ag_2CO_3 și *fosfatul triargentic*, Ag_3PO_4, care este insolubil și în acizi diluați.

Cianura de argint (I), AgCN, incoloră, se dizolvă în exces de soluție de KCN, dînd sarea complexă incoloră, $K[Ag(CN)_2]$. Pe cale roentgenografică s-a constatat că ionul $[Ag(CN)_2]^-$ are o structură liniară ca și ionul $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Sulfura diargentică, Ag_2S, se formează ca un precipitat negru prin introducerea unui curent de H_2S în soluția unei sări de argint. Argintul metalic se înnegrește într-o atmosferă de H_2S, datorită unei pelicule de sulfură care se formează la suprafața acestuia.

Sulfura diargentică se dizolvă numai în soluție de cianură de potasiu cu formarea complexului amintit mai sus.

14.6.2. Compuși ai argintului divalent și trivalent.

14.6.2.1. Fluorura de argint (II), AgF_2, se obține la trecerea fluorului peste argint fin divizat:

$$Ag + F_2 = AgF_2$$

fiind o substanță neagră.

14.6.2.2. Oxidul de argint (II), AgO, se obține prin oxidarea anodică a sărurilor de argint sau prin oxidarea oxidului de argint (I) cu O_3.

Argintul este trivalent numai în complecși ca, de exemplu, $K[AgF_4]$.

14.7 Compuși principali ai aurului.

14.7.1. Compuși ai aurului monovalent.

14.7.1.1. Oxidul de aur (I), Au_2O, se obține din $K[AuBr_2]$ și KOH sau din săruri de Au (III) și KOH în prezența unui agent reducător. Este cenușiu-violet, insolubil în apă, descompunîndu-se la 200° cu degajare de oxigen.

14.7.1.2. Clorura de aur (I), AuCl, se obține din $AuCl_3$ la 190°:

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

Se descompune la cald:

$$3AuCl = AuCl_3 + 2Au$$

și se dizolvă în cloruri alcaline, dînd săruri complexe ca $Na[AuCl_2]$.

Dintre celelalte halogenuri de aur (I), mai importantă este *iodura*, AuI, care este galbenă.

14.7.2. Compuși ai aurului trivalent.

14.7.2.1. Oxidul de aur (III) se obține prin încălzirea *hidroxidului de aur* (III), $Au_2O_3 \cdot 3H_2O$, care rezultă prin tratarea unei soluții de $AuCl_3$, cu hidroxizi alcalini:

$$AuCl_3 + 3NaOH = Au(OH)_3 + 3NaCl$$

obținîndu-se un precipitat galben care se transformă prin uscare în AuO(OH).

Hidroxidul de aur (III) avînd un caracter acid, se numește și *acid auric*, iar sărurile lui se numesc *aurați*. *Auratul de potasiu*, $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$, este unul dintre aurații cei mai cunoscuți.

14.7.2.2. Clorura de aur (III), $AuCl_3$, se obține în stare anhidră prin acțiunea clorului uscat asupra aurului la 200°:

$$Au + 3/2\ Cl_2 = AuCl_3$$

care prin încălzire se reduce la clorură de aur (I) și aur metalic, iar prin dizolvare în apă dă o soluție roșie-brună a acidului complex *oxotricloroauric* $H_2[AuOCl_3]$.

14.7.2.3. Acidul tetracloroauric, $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra acidului complex amintit mai sus:

$$H_2[AuOCl_3] + HCl = H[AuCl_4] + H_2O$$

iar în industrie prin dizolvarea aurului în apă regală. Se prezintă sub formă de cristale galbene, delicvescente, solubile în apă, etanol și eter etilic. Se utilizează pentru aurire pe cale galvanică și în pictura pe sticlă și porțelan. În același scop se folosește și sarea sa de sodiu, *tetracloroauratul de sodiu*, $Na[AuCl_4) \cdot 2H_2O$, numită și *sare de aur*.

14.7.2.4. Cianura de aur (III), $Au(CN)_3$, se obține prin tratarea acidului tetracloroauric cu KCN și evaporarea soluției, cînd se formează *tetracianoaurat* (III) *de potasiu*, $K[Au(CN)_4] \cdot 3/2H_2O$, incolor. La cald se anhidrifică și apoi se descompune în *dicianoaurat* (I) de potasiu și *dician* (etandinitril):

$$K[Au(CN)_4] = K[Au(CN)_2] + (CN)_2$$

Capitolul 15

ZINCUL, CADMIUL ȘI MERCURUL

Zincul, cadmiul și mercurul fac parte din grupa II*b*. Straturile penultime și ultime ale atomilor acestor metale au următoarele configurații electronice:

$$\text{Zn: } \underbrace{(3s^2)(3p^6)(3d^{10})}_{M}\underbrace{(4s^2)}_{N}$$

$$\text{Cd: } \underbrace{(4s^2)(4p^6)(4d^{10})}_{N}\underbrace{(5s^2)}_{O}$$

$$\text{Hg: } \underbrace{(5s^2)(5p^6)(5d^{10})}_{O}\underbrace{(6s^2)}_{P}$$

La formarea legăturilor chimice iau parte numai electronii *s* din straturile exterioare *N*, *O*, respectiv *P* și de aceea aceste metale sînt divalente. Ionii metalelor din grupa II*b* sînt incolori și diamagnetici, datorită faptului că au electronii cuplați.

Electropozitivitatea scade de la zinc la mercur, zincul și cadmiul fiind situate înaintea hidrogenului în seria de activitate a metalelor, iar mercurul după hidrogen, apropiindu-se de caracterul argintului, platinei și aurului.

Punctele de topire și de fierbere descresc de la zinc la mercur, care, dintre toate metalele, se topește și fierbe la temperaturile cele mai joase (*p.t.* — 38,8° și *p.f.* 359,9°).

În marea lor majoritate compușii zincului și cadmiului sînt ionici, spre deosebire de ai mercurului care sînt covalenți.

15.1. Stare naturală. Zincul se află în natură numai sub formă de minereuri, dintre care cele mai importante sînt *blenda*, ZnS, *smithsonita*, $ZnCO_3$,

calamina, $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ și *wilemita*, Zn_2SiO_4, în S.U.A., Canada, Australia, Mexic, R.D.G., U.R.S.S. etc., iar la noi la Cavnic, Rodna Veche, Baia Sprie, Baia de Arieș etc. Cadmiul însoțește în cantități foarte mici zincul în blendă și calamină, iar mercurul se află în minereul numit *cinabru*, HgS și uneori în stare nativă sub formă de picături.

15.2. Obținere. Zincul se obține prin prăjirea în aer a blendei:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

și prin reducerea la cald a oxidului de zinc cu cărbune:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Cadmiul se obține pe cale electrolitică, iar mercurul prin prăjirea în aer a cinabrului:

$$HgS + O_2 + Hg + SO_2$$

15.3. Proprietăți fizice. Zincul este un metal alb-albăstrui, cristalizat în sistemul cubic și hexagonal, prezentînd *dimorfism*. Cadmiul este alb, însă în aer devine mat, datorită formării unei pelicule de oxid. Este mai maleabil și mai ductil decît zincul.

Mercurul este singurul metal lichid la temperatura obișnuită, avînd o culoare albă-argintie. Este un metal greu ($\rho = 13,59$). La 0° conductivitatea sa electrică este 1,6% din cea a argintului și conductivitatea sa termică 2,2%. Deoarece mercurul emite la orice temperatură vapori cu acțiune nocivă asupra organismului, trebuie respectate măsurile privind protecția muncii.

15.4. Proprietăți chimice. În aer uscat zincul este inoxidabil, însă în aer umed se acoperă cu o peliculă de carbonat bazic, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ care apără restul metalului de a fi corodat în continuare. La temperatura obișnuită zincul nu descompune apa datorită peliculei protectoare de $Zn(OH)_2$, însă peste 100° reacționează conform ecuației:

$$Zn + H_2O \rightleftarrows ZnO + H_2$$

Zincul este atacat de hidroxizi alcalini la cald cu degajare de hidrogen și formare de *tetrahidroxozincați*:

$$Zn + 2M^{I}OH + 2H_2O = M^{I}_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Acest metal este atacat de acizii diluați cu degajare de hidrogen: În cazul acidului sulfuric concentrat se degajă SO_2:

$$\begin{aligned} Zn + H_2SO_4 &= ZnO + SO_2 + H_2O \\ ZnO + H_2SO_4 &= ZnSO_4 + H_2O \\ \hline Zn + 2H_2SO_4 &= ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O \end{aligned}$$

Impuritățile existente în zinc accelerează atacarea acestuia, deoarece se formează mici elemente galvanice în locurile neocupate de impurități și zincul trece în soluție ca ioni Zn^{2+}, iar pe impurități (de regulă metale mai puțin active decît zincul) se acumulează hidrogen.

Cadmiul fiind situat înaintea hidrogenului în seria activității metalelor reacționează cu acizii clorhidric și sulfuric în stare diluată, dînd săruri incolore, solubile în apă.

Mercurul nu se oxidează în aer la temperatura obișnuită, însă în aer umed oxidarea are loc, acoperindu-se cu o peliculă de Hg_2O, care se dizolvă parțial în metal, determinîndu-l să adere la peretele de sticlă. La 350° se oxidează imediat, dînd oxizi de mercur (II).

La temperatura obișnuită mercurul este atacat de clor, dar nu reacționează cu acidul clorhidric sau cu acidul sulfuric în soluție diluată.

Mercurul este atacat la cald de acidul sulfuric, dînd sulfat de mercur (II) și dioxid de sulf:

$$\begin{aligned} Hg + H_2SO_4 &= HgO + SO_2 + H_2O \\ HgO + H_2SO_4 &= HgSO_4 + H_2O \\ \hline Hg + 2H_2SO_4 &= HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O \end{aligned}$$

După cum mercurul sau acidul este în exces, se formează săruri dimercurice, respectiv mercurice.

Din punct de vedere biochimic mercurul lichid este mai puțin toxic decît sărurile sale. Intoxicația cu mercur se numește *hidrargirism*. Îndepărtarea toxicului se face prin spălături gastrice cu apă albuminoasă sau cu *rongalită* în soluție 5%. (Rongalita este *hidroximetan-sulfinat de sodiu*, HOH_2C-SO_2Na). Neutralizarea toxicului se face cu D M P (2,3-*dimercaptopropanol*, $HOH_2C-CH(SH)-CH_2SH$, numit și *dimercaprol* sau *BAL*.

15.5. Întrebuințări. Zincul este folosit ca protector împotriva ruginirii (tablă galvanizată), pentru confecționarea bidoanelor, căldărilor etc. Din zinc nu se confecționează însă vase pentru pregătirea alimentelor, deoarece acest metal este atacat de sarea de bucătărie, de oțet și de alți acizi rezultați prin descompunerea grăsimilor, formîndu-se compuși toxici. Zincul se utilizează în *zincografie*, în metalurgie la obținerea unor aliaje ca alamele, în electrotehnică drept catod în elementele galvanice și în chimie ca reducător.

Cadmiul este utilizat la obținerea unor aliaje cu puncte de topire foarte joase. Din aliaje de cadmiu se confecționează piese pentru ceasornicărie, deoarece au un coeficient de dilatare foarte redus. Amalgamul de cadmiu este întrebuințat în stomatologie pentru plombe. Cadmierea este acoperirea fierului electrolitic cu o peliculă de cadmiu, pentru a-l proteja împotriva coroziunii. Cadmiul servește de asemenea la confecționarea unor siguranțe electrice, ușor fuzibile, a unor acumulatoare electrice alcaline și pentru elementele galvanice normale tip *Weston*. Datorită afinității sale pentru neutroni cadmiul servește sub formă de bare în reactoarele nucleare ca regulator al vitezei reacțiilor înlănțuite.

Mercurul este utilizat la extragerea aurului și a argintului, ca substanță termometrică, barometrică și manometrică, la confecționarea unor pompe de vid, la prepararea unor pomezi utilizate în dermatologie. Aliajele mercurului se numesc *amalgame* (cu Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb etc.) cu excepția metalelor: Mn, Fe, Co, Ni care nu se amalgamează.

15.6. Compuși principali ai zincului, cadmiului și mercurului.

15.6.1. Compuși ai zincului.

15.6.1.1. Oxidul de zinc, ZnO, se află în natură ca *zincită*. Industrial se obține prin arderea zincului în retorte. În stare pură rezultă prin calcinarea carbonatului bazic de zinc. Este o pulbere albă. Oxidul de zinc *(alb de zinc, zinkweiss, nix alba)*, *ceruza* (carbonatul bazic de plumb), $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ și *litoponul* ($ZnS + BaSO_4$) sînt cei mai importanți pigmenți minerali albi. Albul de zinc nu-și schimbă culoarea în prezența hidrogenului sulfurat, deoarece sulfura de zinc este tot albă. Se utilizează ca pigment alb pentru culori și glazuri în ceramică, drept catalizator în chimia organică, precum și pentru prepararea unor pomezi și pudre folosite în dermatologie și cosmetică.

15.6.1.2. Dihidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$, rezultă prin tratarea unei sări de zinc cu ioni de hidroxid:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$$

Este un precipitat alb cu caracter amfoter:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + OH^- = [Zn(OH)_3]^-$$

sau

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

15.6.1.3. Sulfura de zinc, ZnS, se află în natură ca *blendă* (sistemul cubic) și mai rar ca *wurtzită* (sistemul hexagonal). Se obține prin tratarea unei soluții cu ioni Zn^{2+} cu $(NH_4)_2S$:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4Cl$$

Sulfura de zinc este albă. Cînd conține ca impurități urme de mangan sau de cupru, devine luminescentă la iradierea cu raze radioactive sau cu raze X, numindu-se blendă Sidot.

Litoponul este un amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu, rezultat în urma reacției:

$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$$

Este netoxic, insensibil față de H_2S și sensibil la lumină.

15.6.1.4. Diclorura de zinc, $ZnCl_2$, rezultă prin acțiunea acidului clorhidric asupra oxidului sau a carbonatului de zinc. Evaporîndu-se soluția, cristalizează diclorura de zinc monohidratată, $ZnCl_2 \cdot H_2O$, ca o pulbere alcătuită din cristale hexagonal-romboedrice. Este delicvescentă, foarte solubilă în apă și hidrolizabilă. Formează săruri duble numite *tetraclorozincați*, $M^I_2[ZnCl_4]$. De exemplu, $(NH_4)_2[ZnCl_4]$, se folosește pentru lipirea metalelor cu cositor.

Clorura de zinc servește la *zincare*, la împregnarea traverselor de cale ferată, ca mordant în vopsitoria textilă, la pilele uscate (amestecată cu rumeguș de lemn și glicerină), ca dezinfectant în dermatologie etc.

15.6.1.5. Sulfatul de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, se obține fie prin dizolvarea zincului în acid sulfuric:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

fie prin prăjirea lentă a blendei:

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

Formează sulfați dubli ca, de exemplu, $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ și cristale mixte cu sulfații de fier, de cobalt, de nichel etc. care cristalizează tot cu șapte molecule de apă.

Sulfatul de zinc servește la conservarea lemnelor, ca ignifug și ca sicativ pentru vernisuri și uleiuri, precum și ca dezinfectant în oftalmologie.

15.6.2. Compuși ai cadmiului.

15.6.2.1. Oxidul de cadmiu, CdO, se obține prin arderea metalului în aer sau prin calcinarea carbonatului de cadmiu.

15.6.2.2. Dihidroxidul de cadmiu, $Cd(OH)_2$, se formează ca un precipitat alb la tratarea unor soluții de săruri de cadmiu cu hidroxizi alcalini.

15.6.2.3. Sulfura de cadmiu, CdS, se obține, introducîndu-se un curent de H_2S într-o soluție a unei sări de cadmiu:

$$CdCl_2 + H_2S = CdS + 2HCl$$

Sulfura de cadmiu este galbenă și se folosește în pictură sub numele de *galben de cadmiu*.

15.6.2.4. Diclorura de cadmiu, $CdCl_2$, se formează prin încălzirea cadmiului într-un curent de clor:

$$Cd + Cl_2 = CdCl_2$$

Fiind solubilă în apă, cristalizează cu $1-4\ H_2O$. Cu cloruri alcaline formează cloruri complexe de tipul $M^I[CdCl_3]$, $M^I_2[CdCl_4]$ și $M^I_4[CdCl_6]$.

15.6.2.5. Sulfatul de cadmiu, $CdSO_4 \cdot 7H_2O$, rezultă prin acțiunea acidului sulfuric asupra cadmiului. Se cunoaște și $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ sau $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$.

15.6.2.6. Diazotatul de cadmiu, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, se obține prin acțiunea acidului azotic asupra cadmiului. Se cunosc, de asemenea, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ și $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$.

15.6.3. Compuși ai mercurului.

Din punct de vedere structural mercurul este divalent în toți compușii lui. Din punct de vedere electrochimic compușii dimercurici pot fi considerați ca fiind ai mercurului monovalent (I). Toți compușii dimercurici au formule duble, ca, de exemplu, Hg_2X_2, în care atomii de mercur sînt legați astfel: $X—Hg—Hg—X$. Structura diclorurii dimercurice Hg_2Cl_2, de exemplu, s-a putut dovedi cu ajutorul razelor X. Măsurîndu-se densitatea vaporilor, s-a dovedit că aceștia sînt alcătuiți din molecule duble Hg_2Cl_2. Peste 230° are loc probabil descompunerea moleculelor de Hg_2Cl_2 în $HgCl_2$ și Hg. În nici un caz nu se formează însă molecule HgCl, care ar trebui să fie paramagnetice, în timp ce diclorura dimercurică, Hg_2Cl_2, este diamagnetică în toate stările de agregare.

Pentru evitarea confuziilor cu privire la valență este recomandabilă împărțirea compușilor mercu-

rului în două grupuri: compuși *dimercurici* (Hg_2X_2) și compuși *mercurici* (HgX_2).

15.6.3.1. Compuși dimercurici. Astfel de compuși se obțin din compuși mercurici sub acțiunea unui reducător ca dioxidul de sulf, clorura de staniu (II), etc. Compușii dimercurici se formează și la interacțiunea compușilor mercurici cu mercurul metalic:

$$HgSO_4 + Hg \rightleftharpoons Hg_2SO_4$$

Prin urmare, între compușii dimercurici și mercurici există un echilibru chimic, ceea ce explică transformarea lor reciprocă. De exemplu, la introducerea unui curent de H_2S în soluția unei sări dimercurice, în locul Hg_2S se formează $HgS + Hg$. De fapt, HgS fiind foarte greu solubilă, concentrația ei fiind foarte mică, are loc deplasarea integrală a echilibrului chimic:

$$Hg_2S \rightleftharpoons HgS + Hg$$

spre dreapta.

15.6.3.1.1. Oxidul dimercuric, Hg_2O, se obține ca un precipitat negru la introducerea în soluția unei sări dimercurice a unui hidroxid alcalin:

$$Hg_2Cl_2 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaCl + H_2O$$

La cald și la lumină trece în oxid mercuric:

$$Hg_2O = HgO + Hg$$

15.6.3.1.2. Diclorura dimercurică, Hg_2Cl_2, ia naștere fie prin încălzirea amestecului de diclorură mercurică și mercur metalic:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

fie prin tratarea soluției unei sări dimercurice cu ioni Cl^-:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$$

sau

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

Diclorura dimercurică se numește, de regulă, calomel, (de la *kalos*, frumos și *melas*, negru), deoarece este de culoare albă, dar sub acțiunea luminii se înnegrește:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

Calomelul reacționează cu amoniacul, dînd *clorură amidomercurică*, $(HgNH_2)Cl$ și mercur fin divizat, care fiind negru, precipitatul se înnegrește:

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 = (HgNH_2)Cl + Hg + HCl$$

15.6.3.1.3. Diazotatul dimercuric, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, rezultă prin dizolvarea mercurului în acid azotic. La dizolvarea lui în apă hidrolizează, formîndu-se *hidroxiazotat dimercuric*, $Hg_2NO_3(OH)$, de culoare galbenă:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg_2NO_3(OH) + HNO_3$$

Adăugîndu-se în soluția apoasă a diazotatului dimercuric un mic exces de acid azotic, echilibrul chimic este deplasat de la dreapta la stînga. Altfel spus hidroliza nu mai are loc.

15.6.3.2. Compuși mercurici.

15.6.3.2.1. Oxidul mercuric, HgO, se formează fie prin oxidarea mercurului:

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

fie prin încălzirea ușoară a diazotatului dimercuric:

$$Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$$

sau a diazotatului mercuric:

$$Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

În afară de oxidul mercuric care este roșu, se mai cunoaște un oxid mercuric galben, obținut prin precipitarea soluției unei sări mercurice cu ioni de hidroxid:

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O$$

Ambele forme ale oxidului mercuric se deosebesc numai prin culoarea lor, determinată de starea lor de diviziune.

15.6.3.2.2. Diclorura mercurică, $HgCl_2$, se formează prin combinarea mercurului cu clorul:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

și se depune prin sublimare, de unde și numele de *sublimat corosiv* ce i se atribuie.

Dihalogenurile mercurice sînt formate din molecule liniare HgX_2: X—Hg—X, a căror rețea este moleculară.

Diclorura mercurică este un compus covalent care formează cu halogenurile metalelor alcaline compuși complecși:

$$M^I[HgCl_3] \text{ și } M^I_2[HgCl_4].$$

15.6.3.2.3. Diiodura mercurică, HgI_2, se obține fie prin combinarea elementelor:

$$Hg + I_2 = HgI_2$$

cînd este roșie, fie prin precipitarea soluției de $HgCl_2$ cu KI:

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$

cînd este galbenă. Prima modificație cristalizează în sistemul pătratic și este stabilă sub 126°, iar ultima modificație cristalizează în sistemul rombic:

$$\underset{\text{roșie}}{HgI_2} \overset{126^\circ}{\rightleftarrows} \underset{\text{galbenă}}{HgI_2}$$

Diiodura mercurică dă cu KI *tetraiodomercurat de potasiu*:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Tetraiodomercuratul de potasiu, $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$, este galben deschis și ușor solubil în apă. Soluția sa apoasă, alcalinizată, se numește reactiv Nessler și se folosește — după cum s-a amintit și în alt loc — la recunoașterea amoniacului și a ionului amoniu.

15.6.3.2.4. Dicianura mercurică, $Hg(CN)_2$, se obține din săruri mercurice în soluție apoasă și cianură de sodiu:

$$HgCl_2 + 2NaCN = Hg(CN)_2 + 2NaCl$$

Se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă. Ionizează foarte puțin. În soluție apoasă dă cu oxidul mercuric sarea bazică numită *oxicianură mercurică*, $Hg(CN)_2 \cdot HgO$, solubilă în apă și deosebit de toxică.

15.6.3.2.5. Diazotatul mercuric, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, se formează, dizolvîndu-se mercurul într-un exces de acid azotic și evaporîndu-se apoi soluția. Se depun cristale incolore. În soluție apoasă hidrolizează puternic:

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HgO + 2HNO_3$$

15.6.3.2.6. Sulfura mercurică, HgS, se prezintă în două forme: o formă roșie stabilă, numită *cinabru* și o formă neagră nestabilă, numită *metacinabarită*, care trece în cinabru la orice temperatură. La introducerea unui curent de H_2S în soluția unei sări mercurice se formează sulfură mercurică neagră, care ulterior se transformă în forma roșie. Proprietatea sulfurii mercurice de a se prezenta în două forme se numește *dimorfism*.

Probleme

1. Să se calculeze masa hipocloritului de potasiu rezultată din 4 *kg* soluție de hidroxid de potasiu de concentrație 40%.

Rezolvare

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O$$

$$2 \cdot 56\ g \qquad 90{,}5\ g$$

În 4 *kg* soluție KOH 40% se află:

$$\frac{4000 \cdot 40}{100} = 1600\ g\ KOH$$

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 56\ g\ KOH \ldots\ldots\ldots 90{,}5\ g\ KOCl \\ 1600\ \text{„}\quad \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„}\quad \text{„} \end{array}$$

de unde $$x = \frac{1600 \cdot 90{,}5}{2 \cdot 56} = 1292{,}85\ g\ KOCl$$

2. Tratîndu-se 2000 *kg* cupru de puritate 80% cu acid sulfuric concentrat, să se calculeze masa acidului folosit, masa sulfatului de cupru rezultat, precum și masa și volumul dioxidului de sulf degajat în condiții normale.

Rezolvare.

Masa cuprului participantă la reacție este:

$$\frac{2000 \cdot 80}{100} = 1600\ kg$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$63{,}5\ g \quad 2 \cdot 98\ g \qquad 159{,}5\ g \quad 64\ g$$

$$(22{,}4\ l)$$

$$\begin{array}{l} 63{,}5\ g\ Cu \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2 \cdot 98\ g\ H_2SO_4 \\ 1600000\ \text{„}\quad \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„}\quad \text{„} \end{array}$$

de unde $$\frac{1600000 \cdot 2 \cdot 98}{63{,}5} = 4938{,}582\ kg\ H_2SO_4$$

$$\begin{array}{l} 63{,}5\ g\ Cu \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 159{,}5\ g\ CuSO_4 \\ 1600000\ \text{„}\ \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„}\ \text{„} \end{array}$$

de unde $x = \dfrac{1600000 \cdot 159{,}5}{63{,}5} = 4018{,}897\ g\ CuSO_4$

$$\begin{array}{l} 63{,}5\ g\ Cu \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 64\ g\ SO_2 \text{ sau } 22{,}4l\ SO_2 \\ 1600000\ \text{„}\ \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„}\ \text{„}\ \text{„}\ \ y\ \text{„}\ \text{„} \end{array}$$

de unde $x = \dfrac{1600000 \cdot 64}{63{,}5} = 1612{,}598\ kg\ SO_2$

sau

$$y = \frac{1600000 \cdot 22{,}4}{63{,}5} = 5644{,}094\ m^3\ SO_2$$

3. Prin descompunerea termică a 400 *kg* calcar cu 82% $CaCO_3$ rezultă oxid de calciu și dioxid de carbon. Să se calculeze volumul dioxidului de carbon obținut, măsurat în condiții normale, precum și cantitatea de acid sulfuric 84% care reacționează cu oxidul de calciu rezultat prin calcinare.

Rezolvare.

În 400 *kg* calcar se află:

$$\frac{400 \cdot 82}{100} = 328\ kg\ CaCO_3$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$100\ g \qquad 56\ g \qquad 22{,}4l$$

$$\begin{array}{l} 100\ g\ CaCO_3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 22{,}4\ l\ CO_2 \\ 328\ 000\ \text{„}\ \text{„}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ x\ \text{„} \end{array}$$

de unde $x = \dfrac{328\ 000 \cdot 22{,}4}{100} = 73{,}472\ m^3\ CO_2$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$100\ g \qquad 56\ g$$

100 g $CaCO_3$ ..... 56 g CaO
328 000 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{328\,000 \cdot 56}{100} = 183{,}680\ kg\ CaO$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

56 g 98 g

56 g CaO ..... 98 g H_2SO_4
183 680 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{183\,680 \cdot 98}{56} = 321{,}44\ kg\ H_2SO_4\ 100\%$

Se notează cu y cantitatea de H_2SO_4 de concentrație 84%, știindu-se că 16% reprezintă impuritățile:

$$\frac{16\,y}{100} = y + 321{,}44$$

de unde

$$y = \frac{100 \cdot 321{,}44}{84} = 382{,}67\ kg\ H_2SO_4\ 84\%$$

4. Din ceruzită cu 80% $PbCO_3$ rezultă 1750 kg oxid de plumb. Să se calculeze masa ceruzitei folosită, cantitatea de carbon necesară reducerii oxidului de plumb format și masa plumbului rezultată prin reducere.

Rezolvare.

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

267 g 223 g

$$PbO + C = Pb + CO$$

223 g 12 g 207 g

223 g PbO.....267 g $PbCO_3$
1750000 g „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{1750000 \cdot 267}{223} = 2095{,}291\ kg\ PbCO_3$

Ceruzita avînd 80% $PbCO_3$, pentru obținerea a 1750 kg PbO este necesară cantitatea de ceruzită dată de relația:

$$\frac{80}{100} x = 2095{,}291$$

de unde

$$x = \frac{2095{,}291 \cdot 100}{80} = 2619{,}11\ kg \text{ ceruzită}$$

223 g PbO.....12 g C
1750000 „ „ .....x „ „

de unde $x = \frac{1750000 \cdot 12}{223} = 94,\ 170 kg$ C

223 g PbO.....207 g Pb
1750000 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{1750000 \cdot 207}{223} = 1624{,}439\ kg$ Pb

5. Calcinîndu-se în aer 3 tone de cinabru cu 28% impurități pentru obținerea mercurului cu un randament de 80%, să se calculeze masele mercurului și dioxidului de sulf rezultate, precum și cantitățile oxigenului și aerului consumate (în masă și în volume).

Rezolvare.

3 tone de cinabru cu 28% impurități conțin:

$$\frac{3000 \cdot 72}{100} = 2160\ kg\ HgS$$

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$
$$232{,}6g\ \ 32g\ \ 200{,}6g\ \ 22{,}4l$$
$$22{,}4l$$

232,6 *g* HgS.....200,6 *g* Hg
2160000 „ „ .....*x* „ „

de unde $x = \frac{2160000 \cdot 200{,}6}{232{,}6} = 1862{,}837\ kg$ Hg

232,6 *g* HgS.....22,4 *l* SO_2
2160000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{2160000 \cdot 22{,}4}{232{,}6} = 208{,}013\ m^3\ SO_2$

Randamentul fiind 80%, rezultă:

$$\frac{1862{,}837 \cdot 80}{100} = 1490{,}269\ kg Hg$$

$$\frac{208{,}013 \cdot 80}{100} = 166{,}41\ m^3\ SO_2$$

232,6 *g* HgS .....32*g* O_2 sau 22,4*l* O_2
2160000 „ „ ..... *x* „ „ „ *y* „ „

de unde $x = \frac{21 \cdot \ldots \cdot 32}{232{,}6} = 297{,}132\ kg\ O_2$

$$y = \frac{2160000 \cdot 22{,}4}{232{,}6} = 208{,}013\ m^3 O_2$$

În aerul atmosferic se află 23,01% O_2 în masă și 20,93% O_2 în volume.

23,01 *g* O_2 ..... 100 *g* aer
297162 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{297162 \cdot 100}{23,01} = 1291,012$ *kg* aer

20,93 *l* O_2 ..... 100 *l* aer
208013 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{208\,013 \cdot 100}{20,93} = 993,850\ m^3$ aer

6. Să se calculeze masa de fier obținută din 500 *kg* oxid de fier (III), precum și masa și volumul oxidului de carbon necesar reducerii acestui oxid.

Rezolvare.

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$
$$160\ g \quad 3 \cdot 22,4l \quad 2 \cdot 56\ g$$

160 *g* Fe_2O_3 ..... $2 \cdot 56$ *g* Fe
500 000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{500\,000 \cdot 2 \cdot 56}{160} = 350$ *kg* Fe

160 *g* Fe_2O_3 ..... 84 *g* CO
500 000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{500\,000 \cdot 84}{160} = 262,500$ *kg* CO

160 *g* Fe_2O_3 ..... 67,2 *l* CO
500 000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \frac{500\,000 \cdot 67,2}{160} = 210\ m^3$ CO

7. Prin prăjirea blendei și tratarea oxidului de zinc rezultat cu acid sulfuric diluat se obține o soluție de sulfat de zinc care este electrolizată. Prin prăjirea a 2,5 tone blendă cu 28% impurități, să se calculeze masa de zinc rezultată, masa acidului sulfuric utilizată, masa și volumul dioxidului de sulf degajat, precum și cantitatea de acid sulfuric rezultat din trioxidul de sulf care se formează prin oxidarea dioxidului de sulf cu un randament de 80%.

Rezolvare.

$$ZnS + 2O_2 = ZnO + SO_3$$

$$97g \qquad 81\ g \quad 22{,}4l$$

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

$$98g$$

$$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{2} + SO_4^{2}$$

$$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn^{\circ}$$

$$65g$$

O tonă de blendă cu 28% impurități conține 720 *kg* ZnS;

97 *g* ZnS ..... 65 *g* Zn
1800 000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \dfrac{1\,800\,000 \cdot 65}{97} = 1206{,}185\ kg\ Zn$

97 *g* ZnS ..... 81 *g* ZnO
1800 000 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \dfrac{1800\,000 \cdot 81}{97} = 1\,503{,}092\ kg\ ZnO$

162 *g* ZnO ..... 2.98 *g* H_2SO_4
1 503 092 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \dfrac{1\,503\,092 \cdot 2 \cdot 98}{162} = 1\,756{,}827\ kg\ H_2SO_4$

97 g ZnS.....22,4 l SO_2
1 800 000 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{1\,800\,000 \cdot 22,4}{97} = 415,690$ m³ SO_2

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

prin urmare, la 415,690 m³ SO_2 corespund 415,690 m³ SO_3. Randamentul fiind de 80%, rezultă:

$$415,690 \frac{80}{100} = 332,552 \text{ m}^3 \text{ } SO_3$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$22,4l \qquad 98\ g$$

22,4 m³ SO_3.....98 kg H_2SO_4
332,552 „ „ .....x „ „

de unde $x = \frac{332,552 \cdot 98}{22,4} = 1454,62$ kg H_2SO_4

8. Pentru reducerea unei tone de oxid de fier (III) cu aluminiu, să se calculeze masa de aluminiu necesară și cantitatea de acid sulfuric 42% pentru dizolvarea trioxidului de aluminiu format.

Rezolvare

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$
$$160\ g \quad 2 \cdot 27\ g \quad 2 \cdot 56\ g \quad 102\ g$$

160 g Fe_2O_3.....$2 \cdot 27$ g Al
10^6 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{10^6 \cdot 2 \cdot 27}{160} = 337,500$ kg Al

160 g Fe_2O_3.....102 g Al_2O_3
10^6 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{10^6 \cdot 102}{160} = 637,500$ kg Al_2O_3

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

102 g Al_2O_3 ..... $3 \cdot 98$ g H_2SO_4

637 500 „ „ ..... x „ „

de unde $x = \frac{637\,500 \cdot 98}{102} = 1837,500\ kg\ H_2SO_4\ 100\%$

Utilizîndu-se H_2SO_4 42%, cantitatea din acest acid este:

$$\frac{42}{100} x = 1837,500$$

de unde

$$x = \frac{1\,837,500 \cdot 100}{42} = 4375\ kg\ H_2SO_4\ 42\%.$$

Capitolul 16

NOȚIUNI GENERALE DESPRE CHIMIA ORGANICĂ

O definiție a obiectului chimiei organice, apropiată de realitate, a fost cea a lui K. Schorlemmer (1889) „chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor".

Substanțele studiate în chimia organică se numesc organice, deoarece chimiștii de la începutul secolului trecut în frunte cu J.J. Berzelius considerau că acestea sînt sintetizate numai în organismele vii sub influența „forței vitale", spre deosebire de substanțele anorganice care pot fi obținute în laborator.

În prezent prin substanță organică se înțelege orice compus al carbonului, exceptînd compușii minerali ai acestui element, despre care s-a amintit în alt capitol.

Elementele care intră în compoziția substanțelor organice se numesc *organogene* și, dintre acestea întîlnite mai frecvent sînt carbonul, hidrogenul, oxigenul, azotul, halogenii, sulful și fosforul.

Substanțele organice deși sînt formate dintr-un număr foarte mic de elemente, numărul lor depășește două milioane, fiind de aproape patru ori mai mare decît al substanțelor anorganice.

Existența unui număr atît de mare de substanțe organice se datorește proprietăților elementelor organogene de a se combina între ele în modurile cele mai diferite

Cărbunii, petrolul, hidrocarburile gazoase naturale și alte materiale organice provin în marea lor majoritate din plantele care au trăit în erele geologice din trecutul îndepărtat al planetei noastre. Materialele respective se află în scoarța terestră, de unde fiind extrase prin diverse mijloace, reprezintă *materiile prime*, folosite de industria chimică, pentru transfor-

marea lor în mii și mii de substanțe, absolut necesare omului în viața de zi cu zi și în industrie.

Denumirea de chimie organică a apărut pentru prima oară în cartea de chimie a lui J.J. Berzelius (1808). Cu acest prilej a fost elaborată ipoteza idealistă a vitalismului, pe care însă au infirmat-o ulterior unele fapte experimentale incontestabile. Prima breșă în ipoteza vitalismului a făcut-o Fr. Wöhler în 1824 prin sinteza acidului oxalic și apoi în 1828 prin sinteza ureei. La infirmarea concepției vitaliste au contribuit ulterior și alte sinteze, cum sînt, de exemplu, a anilinei (N.N. Zinin, 1842), a acidului acetic (H. Kolbe, 1845), a acetilenei (M. Berthelot, 1862), sintezele efectuate de A.M. Butlerov cu privire la iodura de metilen, trioximetilen, urotropină și trimetilmetanol, sintezele lui E. Fischer efectuate asupra unor substanțe din clasa purinelor (acidul uric, xantina, cafeina, teobromina etc.) ș.a.m.d.

La lămurirea noțiunii de valență un rol decisiv l-a avut chimistul italian S. Cannizzaro, care a diferențiat pentru prima oară în 1857 noțiunea de atom de cea de moleculă.

În 1858 A. S. Coopera introdus în chimie linia de valență, în 1861 A.M. Butlerov a elaborat teoria structurii chimice, iar în 1874 A. Le Bel și J. H. van't Hoff au creat teoria tetraedrică a atomului de carbon, punînd bazele stereochimiei. An de an s-au obținut în domeniul sintezei organice realizări importante. S-au elaborat metode pentru sintetizarea a numeroase combinații organice: cauciuc sintetic, fibre și fire sintetice, pesticide, mase plastice, îngrășăminte chimice, produse farmaceutice etc. În ultima perioadă s-au realizat progrese uimitoare în domeniul sintezei celor mai complexe substanțe naturale (alcaloizi, vitamine, hormoni, acizi nucleici, clorofilă, hemoglobină, antibiotice etc.).

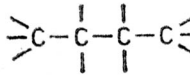
Atomul de carbon are următoarele trăsături caracteristice:

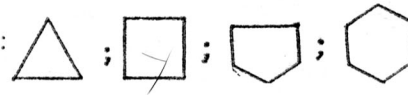
a) este tetravalent în marea majoritate a compușilor lui;

b) covalențele sale sînt egale între ele;

c) legătura dintre atomii de carbon poate fi *simplă* $>C-C<$, *dublă* $>C=C<$ sau *triplă* $-C\equiv C-$;

d) atomii de carbon se pot înlănțui între ei, formînd *lanțuri* (catene)

deschise  sau *închise*

(cicluri):  etc.

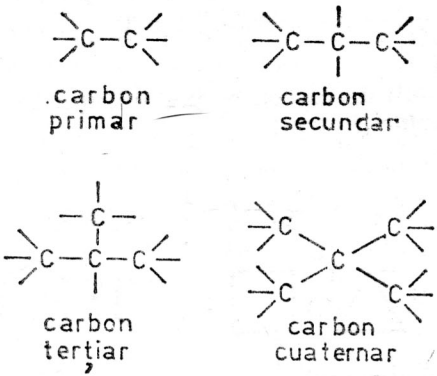
e) cînd atomul de carbon este legat de patru grupări atomice sau de patru atomi identici, are o așezare *tetraedrică*, adică este situat în centrul unui *tetraedru regulat* și cele patru valențe ale sale sînt orientate spre cele patru vîrfuri ale acestuia, făcînd între ele unghiuri egale cu 109° 28′.

Elementul carbon fiind situat la mijlocul perioadei 2 a sistemului periodic este electric neutru. De aceea atomii carbonului manifestă o tendință slabă de a forma ioni (este vorba de ionul C^{4-} cu învelișul neonului, care există numai în carbura de beriliu Be_2C și în cea de aluminiu Al_4C_3). În schimb însă atomul de carbon manifestă o mare tendință de formare a covalențelor, ca și atomul de hidrogen. Din această cauză substanțele organice sînt în marea lor majoritate combinații covalente.

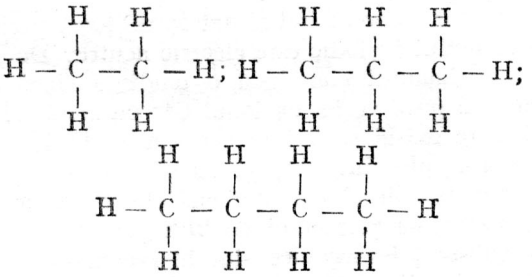
Atomul de carbon formează **legături covalente** nu numai cu hidrogenul, ca în molecula **metanului**, care este neutră și nepolară, ci și cu **alți atomi de** carbon.

Un atom de carbon legat de alt atom de carbon se numește *carbon primar*, cel legat de doi atomi de

carbon *carbon secundar*, de trei — *carbon terțiar*, iar de patru — *carbon cuaternar*:



Etanul, C_2H_6, conține o catenă formată din doi atomi de carbon, propanul, C_3H_8, o catenă din trei atomi de carbon, butanul, C_4H_{10}, o catenă din patru atomi de carbon ș.a.m.d.



Aceste formule pot fi scrise și prescurtat, după cum urmează:

$CH_3 - CH_3$; $CH_3 - CH_2 - CH_3$; $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$

Hidrocarburile de mai sus fac parte din *seria omologă* C_nH_{2n+2}.

Această serie de hidrocarburi se aseamănă formal cu o progresie aritmetică în care rația este $\rangle CH_2$.

Hidrocarburile din seria C_nH_{2n+2} se numesc *alcani* și unele dintre ele conțin catene foarte lungi. *Concatenarea* accentuată reprezintă o trăsătură caracteristică numai atomilor de carbon, în timp ce catenele cele mai lungi ale azotului și ale oxigenului conțin doar trei atomi, iar catena cea mai lungă a siliciului are abia șase atomi.

Raportul atomilor dintr-o substanță se numește *formula brută* (empirică) a substanței respective. De exemplu, în urma analizei elementare a etanului se obțin datele următoare:

$$C = 80\% \text{ și } H = 20\%$$

Pentru aflarea raportului dintre numărul atomilor de carbon și de hidrogen din etan, se împarte fiecare din procentele de mai sus la masa atomică a elementului respectiv:

$$\frac{80}{12} = 6{,}66; \quad \frac{20}{1} = 20$$

iar rapoartele obținute se împart la cel mai mic dintre ele:

$$\frac{6{,}66}{6{,}66} = 1; \quad \frac{20}{6{,}66} = 3$$

Prin urmare, în etan, la un atom de carbon corespund trei atomi de hidrogen. Altfel spus formula brută a etanului este CH_3.

Formula moleculară indică felul și numărul atomilor din molecula unei substanțe. Formula moleculară poate coincide cu cea brută ca în cazul metanului sau poate fi un multiplu de numere întregi și mici al acesteia din urmă.

La stabilirea formulei moleculare a unei substanțe trebuie cunoscută masa ei moleculară. De exemplu, masa moleculară a etanului fiind 30, formulei brute îi

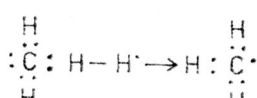
corespunde o masă egală cu 15. Prin împărțirea lui 30 la 15 se obține 2. Deci formula moleculară a etanului este $(CH_3)_2$ sau C_2H_6, adică multiplul de 2 al formulei sale brute.

Formula brută a glucozei este CH_2O. Masa sa moleculară este 180, iar formulei brute CH_2O îi corespunde o masă egală cu 30. Împărțind pe 180 la 30 rezultă 6. Prin urmare, formula moleculară a glucozei este un multiplu de 6 al formulei sale brute, adică $(CH_2O)_6$ sau $C_6H_{12}O_6$.

În afară de formula brută și de cea moleculară a unei substanțe este necesar să fie cunoscută și *formula sa structurală*.

Formula structurală arată nu numai raportul dintre atomi, felul și numărul lor din molecula unei substanțe, ci și modul în care atomii sînt legați între ei. Formula structurală este singura care oglindește interdependența dintre structura unei substanțe și proprietățile ei, potrivit *teoriei structurii chimice* a lui A.M. Butlerov. Numai dacă formula structurală a unei substanțe este cunoscută, se pot întrevedea proprietățile ei și invers. De exemplu, *aldehida glicolică*, HOH_2C-CHO și *acidul acetic*, CH_3-COOH, deși au aceeași formulă brută, CH_2O, precum și aceeași formulă moleculară, $C_2H_4O_2$, au proprietăți diferite, deoarece formulele lor structurale sînt diferite. După nomenclatura de la Geneva (1892) aldehida glicolică este *etanolal*, adică etanol-aldehidă, în timp ce acidul acetic este acid *etanoic*, adică acidul monocarboxilic al etanului.

Un radical de hidrocarbură este o moleculă de hidrocarbură din care s-a desprins un atom de hidrogen și, de aceea, are un orbital ocupat numai de un electron necuplat:



Punctul din formula radicalului reprezintă electronul rămas după desprinderea unui atom de hidrogen

din molecula hidrocarburii respective. Spre deosebire de ioni care sînt electropozitivi sau electronegativi, radicalii liberi sînt neutri din punct de vedere electrostatic.

Avînd un orbital incomplet ocupat cu electroni, radicalii de hidrocarburi sînt foarte reactivi. Din acest punct de vedere radicalii respectivi sînt de două feluri: radicali *foarte reactivi*, cu o *viață foarte scurtă* și radicali *mai puțin reactivi*, cu o *viață mai lungă*. Din prima categorie fac parte, de exemplu, metilul ($\cdot CH_3$), etilul ($\cdot C_2H_5$) și fenilul ($\cdot C_6H_5$), iar din ultima categorie trifenilmetilul ($\cdot C(C_6H_5)_3$). Din cauza reactivității lor doi radicali metil se unesc între ei cu formare de etan ($2 \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_6$), iar din doi radicali etil rezultă butan ($2 \cdot C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$).

Funcțiunile organice provin formal din hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen prin atomi sau grupe de atomi diferiți de cei de carbon și hidrogen. Formula generală a acestor funcțiuni este RX, în care R este radicalul sau restul hidrocarburii, iar X este *grupa funcțională*.

Radicalul hidrocarburii fiind în general puțin reactiv, proprietățile chimice ale funcțiunilor organice sînt determinate de grupele funcționale.

În orice funcțiune organică între radical și grupa funcțională există o anumită interacțiune. De exemplu, în metanol CH_3OH grupa funcțională hidroxil este legată de radicalul metil, iar în fenol C_6H_5OH de radicalul fenil. Deși conțin aceeași grupă funcțională, proprietățile lor chimice diferă, deoarece prima funcțiune organică este alcool, iar ultima fenol.

Metanolul avînd un caracter slab acid, aproape neutru, reacționează cu sodiul, formînd *metoxid de sodiu* și hidrogen:

$$CH_3OH + Na \longrightarrow [CH_3O]^- Na^+ + \frac{1}{2} H_2$$

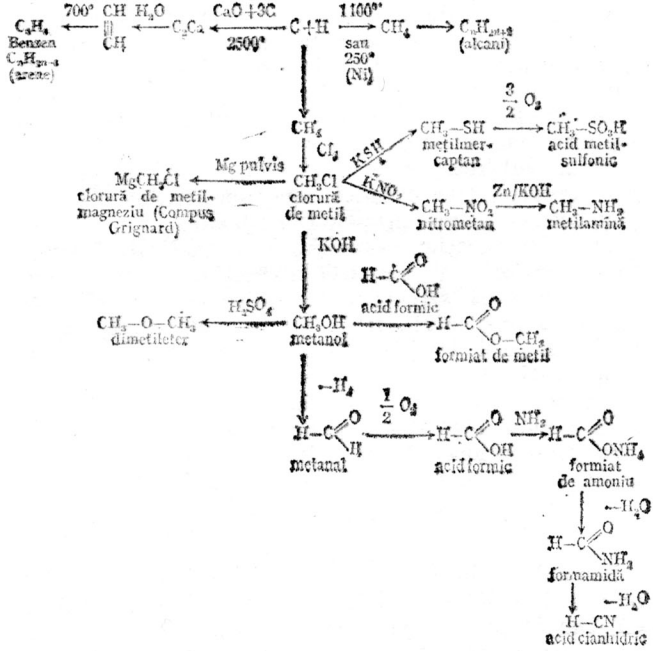
Fenolul (acidul fenic sau carbolic) avînd un caracter mai acid decît metanolul, prin neutralizare cu NaOH dă *fenoxid de sodiu* și apă:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow [C_6H_5O]^- Na^+ + H_2O$$

Aciditatea fenolului este determinată de influența ciclului aromatic asupra hidrogenului hidroxilic pe care-l desprinde ca ion pozitiv care, la rîndul lui, cu ionul de hidroxid formează o moleculă de apă.

Grupele funcționale întîlnite mai frecvent în chimia organică sînt: —OH (hidroxilul alcoolic sau fenolic), —SH (sulfhidrilul), $-NO_2$ (gruparea nitro sau nitroilul), —NO (gruparea nitrozil sau nitrozilul), $-NH_2$ (amino), $-CONH_2$ (amido), —CN (cianul, $>C=O$ (carbonilul), —COOH (carboxilul, $-SO_3H$ (gruparea sulfonică) etc.

Interdependența dintre diferitele funcțiuni organice poate fi reprezentată cu ajutorul schemei următoare:



Substanțele organice care conțin în moleculă mai multe grupe funcționale identice se numesc substanțe cu *funcțiuni multiple*. Din această categorie fac parte, de exemplu, *dicianul*, $(CN)_2$ și *glicerina* (propantriolul), $HOH_2C - CHOH - CH_2OH$.

Substanțele organice care conțin în moleculă grupe funcționale diferite se numesc substanțe cu *funcțiuni mixte*. Din acest grup fac parte, de exemplu, *glicocolul*, $H_2N - CH_2 - COOH$ și *cisteina*:

$$\begin{array}{l} HOOC - CH - CH_2 - SH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad NH_2 \end{array}$$

Substanțele care au aceeași formulă moleculară, dar formule structurale diferite și ca atare proprietăți diferite, se numesc *izomere* (de la grecescul *isomeris*, compus din aceleași părți).

Izomeria este de mai multe feluri: de *lanț* (de catenă), de *poziție*, de *funcțiune* și *stereoizomerie* (izomerie spațială).

Izomeria de catenă începe la alcani de la butan. De la această hidrocarbură se cunosc doi izomeri: butanul, $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$ și izobutanul, $CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$, care au aceeași formulă moleculară C_4H_{10}, dar având formule structurale diferite, au proprietăți diferite.

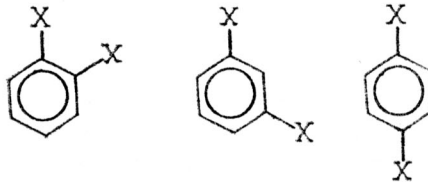
Numărul izomerilor de catenă este cu atît mai mare, cu cît numărul atomilor de carbon din moleculă este mai mare, potrivit exemplelor de mai jos:

Alcanii cu 4, 5, 6, 7,... 10,... 13, 14,... atomi de carbon au 2, 3, 5, 9,... 75, 802, 1858,... izomeri de catenă.

Izomerie de poziție. Izomerii de poziție se deosebesc între ei prin poziția diferită a unei grupe funcționale. De exemplu, de la butan derivă 4 alcooli butilici: *alcoolul butilic primar*, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$, *alcoolul butilic secundar*, $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$,

alcoolul izobutilic, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH - CH_2OH$ și *alcoolul izobutilic terțiar*, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C - OH$

Cei trei izomeri orto, meta și para ai derivaților disubstituiți ai benzenului sînt, de asemenea, izomeri de poziție, în care X este un substituent oarecare:



orto meta para

Izomerie de funcțiune. După cum s-a amintit mai sus formulei moleculare $C_2H_4O_2$ îi corespund două substanțe cu structuri și proprietăți diferite: aldehida glicolică, $HOH_2C-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ și acidul acetic, CH_3-COOH.

Aceste substanțe sînt *izomere de funcțiune*, deoarece se deosebesc prin grupele lor funcționale: aldehida glicolică are o grupare alcoolică primară și o grupare aldehidică, în timp ce acidul acetic are o grupare carboxil.

În mod analog formulei moleculare C_3H_6O îi corespund următorii izomeri de funcțiune: *alcoolul alilic*, $CH_2 = CH - CH_2OH$, *propanalul*, $CH_3 - CH_2 - CHO$ și *acetona*, $CH_3 - CO - CH_3$.

Stereoizomeria (de la grecescul *stereos*, spațiu) este de două feluri: *izomerie optică* și *izomerie geometrică*.

Izomeria optică, J.B. Biot a constatat încă din 1815 că unele substanțe, numite optic active, rotesc

planul luminii polarizate, cînd aceasta trece prin substanțele respective.

Substanțele care rotesc planul luminii polarizate spre dreapta se numesc *dextrogire*, denumirea lor fiind precedată de semnul (+), iar cele care-l rotesc spre stînga *levogire* și denumirea lor este precedată de semnul (—).

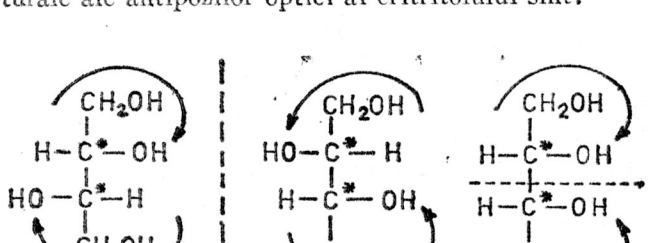
Și unele substanțe anorganice ca SiO_2, HgS, $ZnSO_4$ etc. rotesc planul luminii polarizate, însă această activitate este determinată exclusiv de starea lor cristalină, dispărînd în cazul cînd sînt topite sau cînd sînt dizolvate. În schimb însă unele substanțe organice ca acidul *lactic*, acidul *tartric* etc. rotesc planul luminii polarizate în orice stare de agregare s-ar afla și chiar în soluție. Prin urmare, la aceste substanțe organice activitatea optică este determinată de structura lor chimică, de așezarea atomilor în moleculă.

Activitatea optică a acidului tartric a fost descoperită de L. Pasteur (1848), iar A. Le Bel și J.H. van't Hoff au conchis (1874), în mod independent unul de altul, că substanțele organice optic active conțin în moleculă cel puțin un *atom* de *carbon asimetric*, adică un atom de carbon ale cărui valențe sînt satisfăcute de patru atomi diferiți sau grupe de atomi diferite. De exemplu în molecula acidului lactic $CH_3 — C^*HOH — COOH$, atomul însemnat cu asterisc este asimetric. Acest atom este situat în centrul unui tetraedru regulat, în vîrfurile căruia se află atomul de hidrogen, metilul, hidroxilul și carboxilul.

Izomerii optic activi se numesc *forme enantiomorfe*, *enantiomeri* sau *antipozi optici*, deoarece unul este imaginea virtuală a celuilalt într-o oglindă plană. Puterea rotatorie a planului luminii polarizate a celor doi enantiomeri este egală și de sens contrar. De aceea amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri (*d*+*l*) este optic inactiv prin *compensație intermoleculară* și se numește *amestec racemic*. Acest ames-

tec poate fi scindat în antipozi prin diferite reacții de precipitare selectivă sau prin cristalizare fracționată.

Izomerie optică prezintă și eritritolul care are doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică. Numărul antipozilor optici $N = 2^n$ în care n reprezintă numărul atomilor de carbon asimetrici. În cazul eritritolului $N = 2^2 = 4$ antipozi optici. Formulele structurale ale antipozilor optici ai eritritolului sînt:

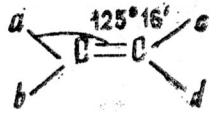


Mezoeritritolul, deși are doi atomi de carbon asimetrici, este optic inactiv prin compensație intramoleculară. Altfel spus rotația planului luminii polarizate, efectuată de partea de sus a moleculei, este compensată de rotația efectuată de partea sa de jos. Cele două părți ale moleculei sînt simetrice între ele, față de planul de simetrie, reprezentat prin linia punctată.

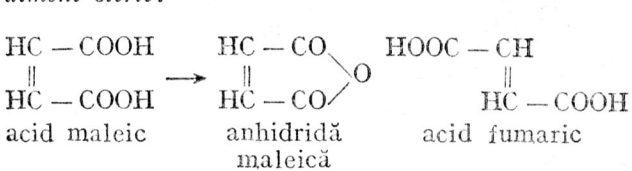
Prin urmare, criteriul hotărîtor pentru activitatea sau inactivitatea optică a unei substanțe nu este prezența sau absența unor atomi asimetrici, ci asimetria întregii molecule.

Izomeria cis-trans (geometrică). Cînd o structură este formată dintr-o dublă legătură cu patru substitu-

enți diferiți $abC = Ccd$ sau cel puțin doi substituenți diferiți $abC = Cab$, există doi izomeri cis-trans. Acești izomeri sînt optic inactivi, deoarece moleculele lor sînt simetrice. Cei patru substituenți *a*, *b*, *c* și *d* sînt coplanari cu atomii de carbon uniți prin dublă legătură. Unghiul dintre dubla legătură și legătura unuia dintre substituenți este de 125°16′:



Acidul maleic (cis) se transformă la încălzire în anhidridă maleică, spre deosebire de acidul fumaric (trans) care nu formează anhidridă, din cauza distanței mari dintre cei doi carboxili ce constituie un *impediment steric*:



Compușii organici se clasifică în două categorii mari: *a) hidrocarburi* și *b) funcțiuni organice*, adică acei compuși care în afară de carbon și hidrogen conțin și alte elemente.

S-a amintit anterior că orice compus organic poate fi reprezentat prin formula RX, în care R este radicalul sau restul unei hidrocarburi, iar X grupa funcțională.

Grupa funcțională poate fi mono —, di- sau trivalentă.

În categoria grupelor funcționale monovalente intră grupele halogen (F, Cl, Br, I), hidroxil (—OH), amino ($-NH_2$) etc., care înlocuiesc un atom de hidrogen de la același atom de carbon.

Ca și alcanii funcțiunile organice formează serii omologe, în care termenii diferă între ei printr-una sau mai multe grupări $\rangle CH_2$:

CH_4	CH_3Cl
$CH_3—CH_3$	$CH_3—CH_2Cl$
$CH_3—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH_2—CH_2Cl$
$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	$CH_3—(CH_2)_2—CH_2Cl$
$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2Cl$
alcani	compuși monoclorurați

CH_3OH	CH_3NH_2
$CH_3—CH_2OH$	$CH_3—CH_2NH_2$
$CH_3—CH_2—CH_2OH$	$CH_3—CH_2—CH_2NH_2$
$CH_3—(CH_2)_2—CH_2OH$	$CH_3—(CH_2)_2—CH_2NH_2$
$CH_3—(CH_2)_3—CH_2OH$	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2NH_2$
alcooli	amine

Cea mai importantă grupă funcțională divalentă este *grupa carbonil*, $\rangle C = O$, din aldehide și cetone în care oxigenul înlocuiește doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon:

$CH_2 = O$
metanal (aldehidă formică)

$CH_3—CHO$
etanal (aldehidă acetică)

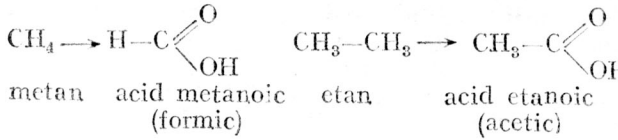
$CH_3—CH_2—CHO$
propanal
(aldehidă propionică)

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$$
propanona (acetona)

$$CH_3—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$$
butanona

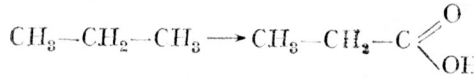
Cea mai însemnată grupă funcțională trivalentă este *grupa carboxil* $-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ din acizii organici, în care oxigenul carb nilic înlocuiește doi atomi de hidrogen, iar hidroxi ul carboxilic un atom de hidrogen din molecula u e hidrocarburi:

$$CH_4 \longrightarrow H-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$



metan — acid metanoic (formic) — etan — acid etanoic (acetic)

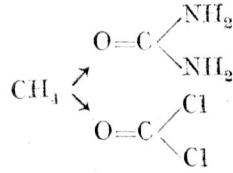
$$CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$



propan — acid propanoic (propionic)

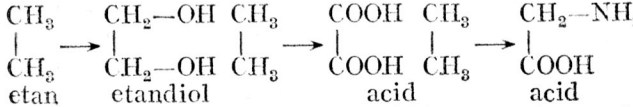
Unii compuși ca ureea și diclorura de car - ril (fosgenul) provin formal de la metan prin înlocuirea tuturor atomilor de hidrogen prin grupele funcționale corespunzătoare:

$$CH_4 \begin{matrix}\nearrow O=C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \\ \searrow O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix}\end{matrix}$$



În alte hidrocarburi sînt înlocuiți prin grupe funcționale identice sau diferite doi sau mai mulți atomi de hidrogen:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}COOH \\ | \\ COOH\end{matrix} \quad \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-NH_2 \\ | \\ COOH\end{matrix}$$



etan — etandiol (glicol) — acid etandioic (oxalic) — acid aminoacetic (glicocol)

Funcțiunile organice derivînd de la metan și alți alcani pot fi denumite compuși *aciclici* sau *alifatici* (de la grecescul *aloifi*, care înseamnă grăsime).

Pe lîngă aceștia există însă și compuși *ciclici* care sînt de două feluri: *a) izociclici*, în care ciclurile sînt formate numai din atomi de carbon și *b) heterociclici*, în care pe lîngă atomi de carbon intră și atomi ai altor elemente.

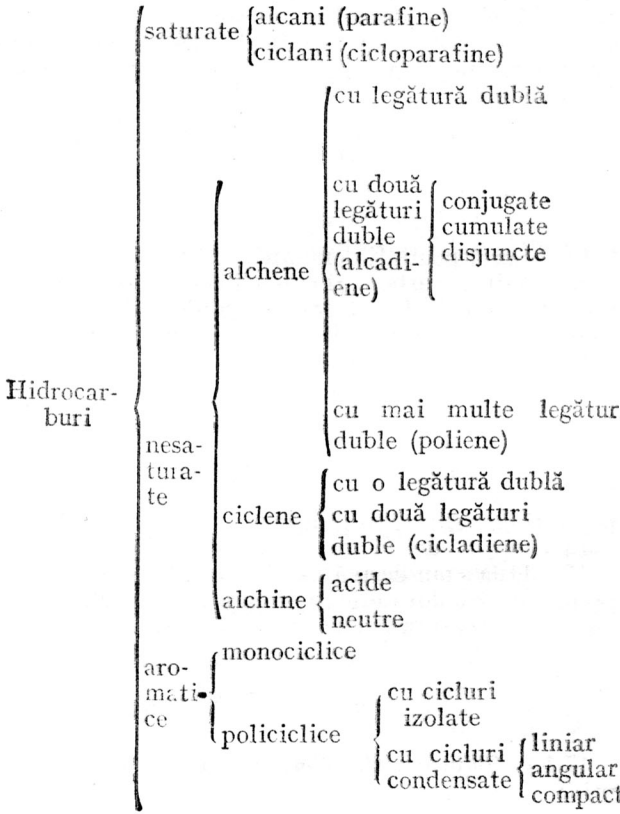
Compușii izociclici derivă de la *cicloalcani* (ciclopropan, ciclobutan, ciclopentan, ciclohexan etc.), de la *ciclene* (ciclopentenă, ciclohexenă etc.), de la *cicladiene* (ciclopentadienă, ciclohexadienă, de la *arene* (benzen, toluen, xilen, naftalină, antracen, fenantren etc.).

Compușii heterociclici derivă de la *heterocicli pentaatomici* și *heterocicli hexaatomici*. În prima categorie intră *compuși furanici, tiofenici, pirolici, tiazolici, pirazolici, imidazolici* etc., iar din ultima *categorie* fac parte *compușii piranici, piridinici, piridazinici, pirimidinici, pirazinici* etc.

Capitolul 17

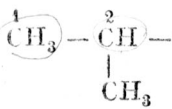
HIDROCARBURI

Hidrocarburile sînt compuși organici binari, formați numai din carbon și hidrogen, care se clasifică astfel:



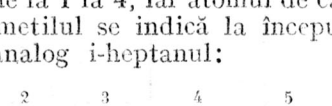
17.1. Alcani. Primii patru alcani sînt *metanul*, CH_4, *etanul*, C_2H_6, *propanul*, C_3H_8 și *butanul*, C_4H_{10}. Pentru denumirea alcanilor superiori se folosește numele grecesc al cifrei corespunzătoare numărului atomilor de carbon din moleculă, urmat de sufixul *an*: *pentan*, C_5H_{12}, *hexan*, C_6H_{14}, *heptan*, C_7H_{16}, *octan*, C_8H_{18}, *nonan*, C_9H_{20}, *decan*, $C_{10}H_{22}$, *undecan*, $C_{11}H_{24}$, *dodecan*, $C_{12}H_{26}$, *hexadecan*, $C_{16}H_{34}$, *eicosan*, $C_{20}H_{42}$ etc.

Izomeria de catenă se manifestă începînd de la *butan*, izomerii alcanilor se numesc *izoalcani* și catenele acestora sînt ramificate. De exemplu, formula structurală a izopentanului numit prescurtat i-pentan este:



1-pentanul poate fi denumit și 2-metilbutan, deoarece atomii de carbon ai catenei celei mai lungi sînt numerotați de la 1 la 4, iar atomul de carbon la care este grefat metilul se indică la începutul numelui.

În mod analog i-heptanul:



poate fi denumit 2-metilhexan.

În timp ce de la metan derivă radicalul metil, $\cdot CH_3$, de la etan derivă radicalul etil, $\cdot C_2H_5$, de la propan derivă doi radicali izomeri: radicalul *propil*, $\cdot(CH_2)_2—CH_3$ și radicalul *izopropil*, $CH_3—CH—CH_3$, iar de la hidrocarbura *alcan*, C_nH_{2n+2}, derivă radicalul *alchil*, $\cdot C_nH_{2n+2}$.

Alcanii se află în țițeiurile și gazele naturale combustibile.

17.1.1. Obținerea alcanilor. Alcanii se pot obține prin:

a) metoda A. W u r t z (din halogenuri de alchil și sodiu):

$$2RX + 2Na \longrightarrow R - R + 2NaX$$

b) metoda P. S a b a t i e r (din alchene prin hidrogenare catalitică):

$$R - CH = CH - R + H_2 \xrightarrow[180^\circ]{(Ni)} R - CH_2 - CH_2 - R$$

c) reducerea alcoolilor cu acid iodhidric la 200° și presiune ridicată:

$$ROH + 2HI \longrightarrow RH + H_2O + I_2$$

d) acțiunea apei asupra *compușilor organomagnezieni* (V. G r i g n a r d):

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

sau asupra *compușilor organozincici* (E. F r a n k l a n d):

$$ZnR_2 + 2H_2O \longrightarrow 2R - H + Zn(OH)_2$$

e) Metanul poate fi obținut prin acțiunea apei sau a acizilor diluați asupra carburii de beriliu $(Be^{2+})_2C^{4-}$:

$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

$$Be_2C + 4HCl \longrightarrow 2BeCl_2 + CH_4$$

sau asupra carburii de aluminiu $(Al^{3+})_4(C^{-4})_3$:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$Al_4C_3 + 12HCl \longrightarrow 4AlCl_3 + 3CH_4$$

f) Metanul se mai poate obține prin combinarea elementelor cu ajutorul arcului electric între electrozi de cărbune într-o atmosferă de hidrogen la 1200°:

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$$

Deoarece peste 650° se produce *piroliza* metanului, randamentul reacției este mic. Pentru mărirea randamentului reacția are loc la 300 — 400° în prezența unor catalizatori de nichel sau de fier.

g) Din amestecul de oxid de carbon și hidrogen, trecut la 250 — 300° peste un catalizator de nichel, rezultă metan cu degajare de căldură (P. Sabatier și J. B. Senderens, 1902):

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

Utilizîndu-se în locul nichelului catalizatori de cobalt cu substanțe bazice, se formează *benzină sintetică* (procedeul F. Fischer — H. Tropsch).

Este foarte probabil ca reacția să treacă prin etapele următoare:

$$CO \xrightarrow{2H_2} H_2O + -CH_2- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -(CH_2)_n- \xrightarrow{H_2} H(CH_2)_n H$$

h) Prin hidrogenarea cărbunilor între 450° și 470°, la 200 — 300 *atm*, în prezența unor catalizatori ca $FeSO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$, SnC_2O_4 etc., se obține un amestec de hidrocarburi numit tot benzină sintetică (procedeul F. Bergius).

17.1.2. Proprietăți fizice. În condiții normale de temperatură și presiune primii patru alcani ($C_1 - C_4$) sînt gazoși, de la pentan la tridecan ($C_5 - C_{13}$) sînt lichizi, iar de la tetradecan în sus ($C_{14} - C_n$) sînt solizi. Punctele de fierbere ale alcanilor cresc odată cu masa lor moleculară și sînt mai ridicate decît ale izoalcanilor cu același număr de atomi de carbon. Alcanii sînt *hidrofobi* și *organofili*.

17.1.3. Proprietăți chimice. Avînd o reactivitate chimică redusă, alcanii se mai numesc *parafine* (de la lat. *parum*, puțin și *affinis*, afinitate).

a) La 50—100° în prezența $AlCl_3$ sau $AlBr_3$ alcanii se izomerizează. (Reacția C.D. Nenițescu și

A. D r ă g a n, 1933). Astfel n-hexanul dă un amestec de 2—metilpentan și 3-metilpentan:

$$2CH_3-(CH_2)_4-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-CH_3 +$$

$$+ CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

b) Alcanii se descompun prin încălzire la o temperatură cu atît mai joasă, cu cît catena lor este mai lungă. Descompunerea termică este de două feluri: *cracare* (sub 650°) și *piroliză* (peste 650°).

c) Alcanii dau prin ardere dioxid de carbon și apă, degajînd un număr mare de calorii.

d) Alcanii reacționează cu halogenii. De exemplu, metanul formează cu fluorul numai CF_4. Cu clorul și cu bromul se obțin derivați clorurați, respectiv bromurați. De exemplu, prin clorurarea metanului rezultă:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

Alcanii cei mai însemnați sînt: *metanul*, CH_4, *etanul*, C_2H_6, *propanul*, C_3H_8, *butanul*, C_4H_{10}, *pentanul*, C_5H_{12} și *hexanul*, C_6H_{14}.

Metanul (gazul bălților, format pe fundul bălților și al lacurilor, prin fermentația anaerobă a resturilor animale și vegetale) poate fi cules în vase speciale,

ținute cu gura în jos ($d_{CH_4} = 16/28,9$), prin scormonirea nămolului cu o prăjină.

Acest gaz se află, de asemenea, în minele de cărbuni, în gazul de cocserie și în cel de luminat. Metanul era utilizat altă dată numai sub formă de combustibil, iar în prezent prin *cracare* este transformat în acetilenă:

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Prin chimizarea metanului se obțin și alte substanțe organice ca metanolul, metanalul, acidul cianhidric, precum și unele substanțe anorganice ca oxidul de carbon, negrul de fum etc.

Etanul, C_2H_6 și propanul, C_3H_8, se află în gazele de sondă și de rafinărie. Prin clorurarea etanului se obține etanmonoclorurat (kelen), C_2H_5Cl, utilizat ca anestezic în chirurgie.

Butanul și izobutanul, C_4H_{10}, se află tot în gazele de sondă. Amestecul de propan și butan în stare lichidă este îmbuteliat ca *aragaz* și utilizat drept combustibil.

Pentanul și izopentanul, C_5H_{12}, se află în țiței. Prin dehidrogenarea izopentanului se obține *izoprenul*:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$$

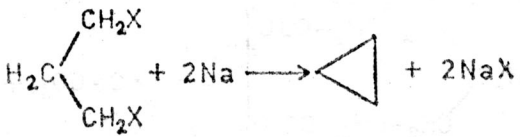
utilizat la fabricarea cauciucului sintetic.

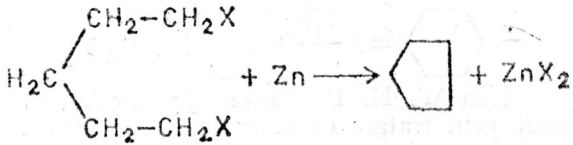
17.2. Ciclani. Aceste hidrocarburi saturate se mai numesc *cicloalcani* (cicloparafine), deoarece conțin o catenă ciclică (ciclu). Formula lor generală este C_nH_{2n}. Numele lor începe cu prefixul *ciclo* — urmat de cel al alcanului cu același număr de atomi de carbon. Cel mai simplu ciclan este *ciclopropanul*, C_3H_6:

și principalii săi omologi sînt *ciclobutanul*, C
ciclopentanul, C_5H_{10} și *ciclohexanul*, C_6H_{12}:

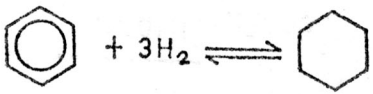
17.2.1. Obținerea ciclanilor. Ciclanii se obțin prin:

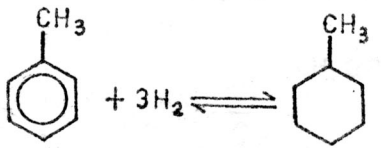
a) acțiunea sodiului sau a zincului asupra dihalogenoalcanilor:





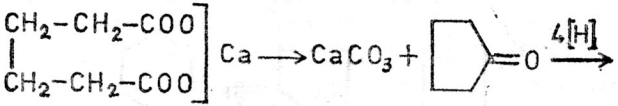
b) reducerea benzenului și a omologilor săi:

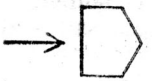


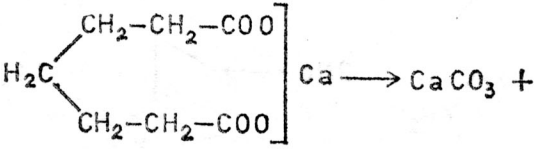


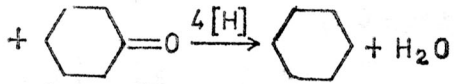
c) metoda W. Wislicenus (1883), sărurile de calciu ale acizilor dicarboxilici *adipic* și *pimelic* prin distilare uscată trec în *ciclopentanonă*, respectiv *ciclohexanonă* care, prin metoda Clemmensen

(reducere cu zinc amalgamat și acid clorhidric), trec în ciclopentan, respectiv ciclohexan:

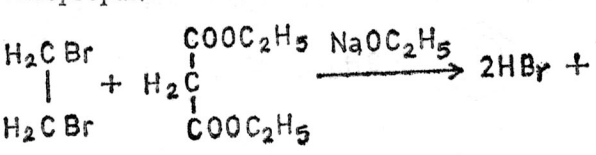


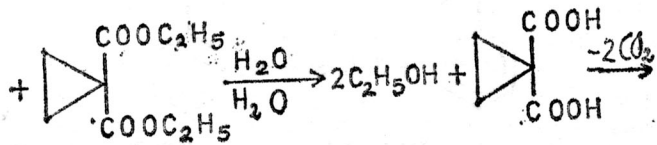


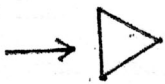




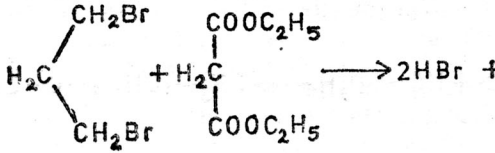
d) metoda W. H. Perkin jr. (1883), dibrometanul prin tratare cu ester malonic în prezența etoxidului de sodiu dă esterul acidului ciclopropandicarboxilic care, prin hidroliză și decarboxilare, dă ciclopropan:

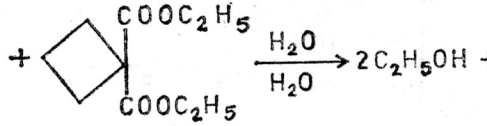


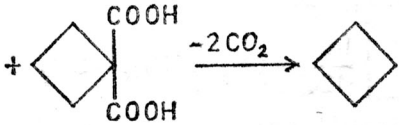




În mod analog se obține și ciclobutanul:

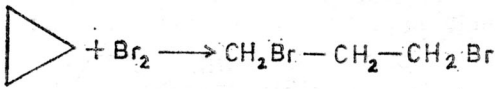




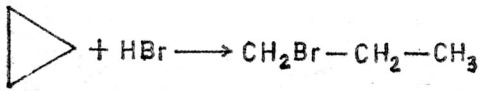


17.2.2. Proprietăți fizice. În condiții normale de temperatură și presiune ciclopropanul și ciclobutanul sînt gazoși, ciclanii mijlocii lichizi și ciclanii superiori solizi. Datorită ciclizării temperaturile de fierbere și densitățile ciclanilor sînt mai mari decît ale alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon.

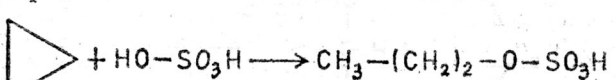
17.2.3. Proprietăți chimice. Ciclopropanul este foarte reactiv, dînd reacții de adiție la temperatura obișnuită, prin deschiderea ciclului. Astfel, prin adiția bromului dă 1,3 — dibrom propan:



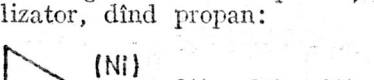
prin adiția acidului bromhidric formează 1-brom-propan:



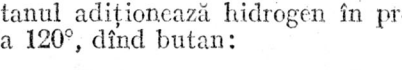
și prin adiția acidului sulfuric dă sulfat acid de propil:



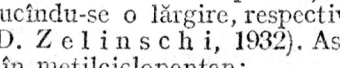
Adiționează hidrogenul la 80° în prezența nichelului drept catalizator, dînd propan:



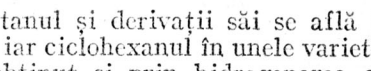
Ciclobutanul adiționează hidrogen în prezența nichelului la 120°, dînd butan:



Ciclanii se izomerizează în prezența $AlCl_3$ sau a $AlBr_3$, producîndu-se o lărgire, respectiv o îngustare de ciclu (N.D. Zelinschi, 1932). Astfel, ciclohexanul trece în metilciclopentan:



Ciclopentanul și derivații săi se află în petrolul caucazian, iar ciclohexanul în unele varietăți de țiței. Poate fi obținut și prin hidrogenarea catalitică a benzenului în prezența nichelului catalizator:



Din ciclohexan derivă ciclohexanolul, , și ciclohexanona, , care se utilizează la fabricarea fibrelor sintetice de tip nylon și capron.

17.3. Alchene. Hidrocarburile aciclice nesaturate cu o legătură dublă se numesc alchene (olefine). Au formula generală C_nH_{2n}, fiind izomere cu ciclanii. Numele unei alchene provine de la cel al alcanului cu același număr de atomi de carbon, înlocuindu-se sufixul *an* prin *enă*. De exemplu, alchena C_2H_4 se numește *etenă*, alchena C_3H_6 *propenă*, alchena C_4H_8 *butenă*, alchena C_5H_{10} *pentenă* ș.a.m.d.

La alchene izomeria începe de la C_4H_8 care are trei izomeri de poziție: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (1-*butena*), $CH_3-CH=CH-CH_3$ (2-*butena*) și $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$ (*izobutena* sau 2-*metilpropena*).

2-butena are, la rîndul ei, doi izomeri cis-trans:

$$\begin{array}{l} HC-CH_3 \\ \| \\ HC-CH_3 \end{array} \quad \text{și} \quad \begin{array}{l} HC-CH_3 \\ \| \\ CH_3-CH \end{array}$$

17.3.1. Obținerea alchenelor. Alchenele se obțin prin:

a) încălzirea alcoolilor cu acid sulfuric. Astfel din etanol rezultă etenă, din propanol sau izopropanol propenă:

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2$$

$$CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2$$

Acidul sulfuric formează cu etanolul un ester numit sulfat acid de etil, care se descompune la 170°:

$$CH_3-CH_2OH + HO-SO_3H \longrightarrow H_2O + CH_3-CH_2-O-SO_3H$$

$$CH_3-CH_2-O-SO_3H \xrightarrow{170^\circ} H_2SO_4 + CH_2=CH_2$$

acidul sulfuric avînd rol de catalizator, deoarece regenerîndu-se, reacționează în continuare cu alte molecule de etanol.

Catalizatorul și substratul fiind în aceeași stare de agregare, cataliza este *omogenă*.

Alchenele pot fi obținute și prin cataliză *elerogenă*: alcoolul în stare de vapori este trecut la 300—400° peste trioxid dialuminic, metasilicat dialuminic sau peste dioxid de toriu.

Eliminarea apei are loc cel mai greu din alcoolii primari $R-CH_2OH$, apoi din alcoolii secundari $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$ și cel mai ușor din alcolii terțiari $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C-OH$;

b) tratarea monohalogenoalcanilor cu hidroxizi alcalini în mediu etanolic:

$$CH_3-CH_2I + NaOH \longrightarrow CH_2=CH_2 + NaI + H_2O$$

c) tratarea dihalogenoalcanilor cu sodiu sau cu zinc:

$$CH_2X-CH_2X + 2Na \longrightarrow CH_2=CH_2 + 2NaX$$

$$CH_2X-CH_2X + Zn \longrightarrow CH_2=CH_2 + ZnX_2$$

d) dehidrogenarea catalitică a alcanilor la 500—600°, în prezența trioxidului dicromic (10%), pe suport de trioxid dialuminic:

Astfel, din *n*-butan se obțin *n*-butene:

$$2CH_3-(CH_2)_2-CH_3 \xrightarrow{-?H_2} \begin{cases} \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 \end{cases}$$

și din *i*-butan *i*-butenă:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$$

17.3.2. Proprietăți fizice. În condiții normale de presiune și temperatură, etena, propena și butena sînt

gazoase, alchenele mijlocii sînt lichide și cele superioare solide.

17.3.3. Proprietăți chimice.

a) Adiția hidrogenului la dubla legătură a alchenelor conduce la alcanii corespunzători. De exemplu, prin hidrogenarea etenei se obține etan:

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

din butene rezultă *n*-butan:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Hidrogenarea alchenelor este o cataliză eterogenă. În prezența catalizatorilor de cupru reacția are loc la 200–240°, iar cu nichel Raney [1] se produce chiar la temperatura obișnuită.

b) Adiția halogenilor. Prin adiția halogenilor alchenele trec în halogenoalcani. De exemplu, etena adiționează brom, dînd dibrometan:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

Cu ajutorul acestei reacții se recunoaște existența dublei legături în chimia organică.

c) Adiția hidracizilor se desfășoară conform regulii lui V.V. Markovnikov, halogenul fiind adiționat la atomul cel mai sărac în hidrogen:

$$CH_2 = CH - CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3 - CHBr - CH_3$$

d) Adiția acizilor hipohalogenoși. De exemplu, etena adiționează acidul hipocloros, dînd cloretanolul:

$$CH_2 = CH_2 + HOCl \longrightarrow HOH_2C - CH_2Cl$$

---

[1] Nichelul Raney rezultă prin tratarea aliajului de nichel și aluminiu 1 : 1 cu NaOH, care dizolvă aluminiul, iar nichelul rămîne într-o formă *piroforică*. Nichelul Raney este foarte energic, acționînd la temperatura obișnuită ca și platina.

c) Adiția acidului sulfuric se produce la formarea sulfatului acid de alchil care, prin hidroliză la cald, trece în alcoolul respectiv:

$$CH_2=CH_2 + HO-SO_3H \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H$$

$$CH_3-CH_2-O-SO_3H + H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2OH + H_2SO_4$$

f) Oxidarea alchenelor. Alchenele sînt oxidate la *glicoli* de $KMnO_4$ în mediu bazic:

$$R-CH=CH-R \xrightarrow[+H_2O]{[O]} R-CHOH-CHOH-R$$

astfel etena este oxidată la *etandiol*:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[+H_2O]{[O]} HOH_2C + CH_2OH$$

Alchenele pot fi oxidate și cu dicromat dipotasic în acid sulfuric. De exemplu, 2-*metil*-2-*butena* (trimetiletena) prin oxidare cu dicromat dipotasic în acid sulfuric trece într-un amestec de acid acetic și acetonă:

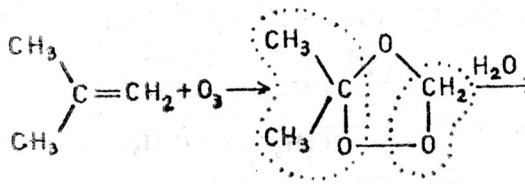
$$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-COOH + CH_3-C(=O)-CH_3$$

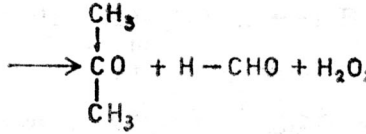
Generalizîndu-se, se poate scrie:

$$R_1-CH=C(R_2)-R_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R_1-COOH + R_2-C(=O)-R_3$$

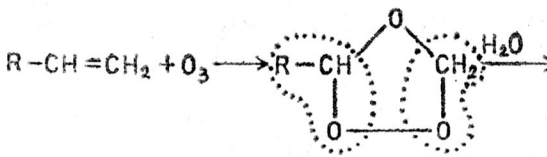
Dubla legătură a alchenelor adiționează ozonul, dînd *ozonide* (uleiuri explozibile, neizolabile). De

exemplu, izobutena adiționează ozon, dînd o ozonidă care hidrolizează, formîndu-se acetonă, aldehidă formică și apă oxigenată:

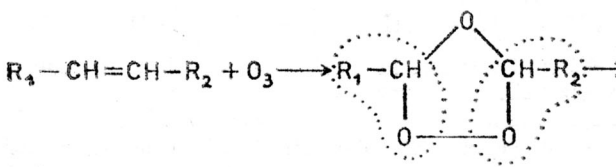


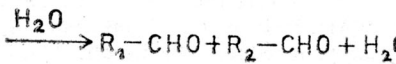


Prin generalizare se poate scrie:



sau





g) Polimerizarea alchenelor. De exemplu, etena prin polimerizare trece în *polietenă* (polietilenă):

$$n CH_2 = CH_2 \longrightarrow \ldots - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \ldots$$

stirenul, $C_6H_5 - CH = CH_2$ în *polistiren*:

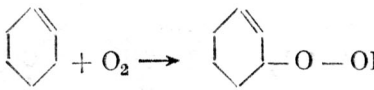
$$n C_6H_5 - CH = CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots - H_2C - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \ldots$$

clorura de vinil, $CH_2 = CHCl$, în *policlorură de vinil*:

$$n CH_2 = CHCl \longrightarrow \ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

h) Autooxidarea alchenelor. Sub acțiunea oxigenului pur sau a celui atmosferic alchenele trec în *hidroperoxizi*[1]. De exemplu, *ciclohexena* sub influența oxigenului trece în *hidroperoxid de ciclohexenă*:



Dintre alchene cele mai însemnate sînt *etena*, $CH_2 = CH_2$, și *propena*, $CH_2 = CH - CH_3$, care servesc la obținerea maselor plastice *polietena*, respectiv *polipropena*.

Stirenul numit și *vinilbenzen* (feniletena), $CH_2 = CH - C_6H_5$, rezultă prin dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului:

$$CH_3 - CH_2 - C_6H_5 - H_2 \longrightarrow CH_2 = CH - C_6H_5$$

Stirenul servește la fabricarea polistirenului numit și *stiroflex*.

---

[1] Hidroperoxizii sînt derivați ai apei oxigenate în care un atom de hidrogen al acesteia este înlocuit cu un radical alifatic (*R*) sau aromatic (Ar). Hidroperoxizii sînt nestabili, explozivi și se transformă prin reducere în alcooli.

Stilbenul (difeniletena), $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$, are doi izomeri geometrici:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad\quad\| \\ C_6H_5-CH \end{array} \quad \text{și} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad\quad\| \\ HC-C_6H_5 \end{array}$$

forma cis — forma trans

Cis-stilbenul este lichid și instabil, trecînd în *trans-stilben* care este solid și stabil.

De la stilben se cunosc numeroși derivați de substituție cu acțiune *estrogenă*[1] *(hidroxistilbeni, carboxistilbeni, amidostilbeni, nitrostilbeni, aminostilbeni* etc.

17.3.4. Diene. Hidrocarburile cu două legături duble se numesc *diene*. După felul hidrocarburilor, aciclice sau ciclice, dienele sînt de două feluri: *alcadiene* și *cicladiene*. Alcadienele au formula generală C_nH_{2n-2}, fiind izomere cu alchinele.

În funcție de poziția celor două duble legături alcadienele sînt de trei feluri:

a) cu duble legături *conjugate* ca, de exemplu:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \ (1,3-\textit{butadiena});$$

b) cu duble legături *cumulate* ca, de exemplu:

$$CH_2=C=CH_2 \ (\text{alena sau } 1,2-\textit{propadiena});$$

c) cu duble legături *disjuncte* (izolate) ca, de exemplu:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$$

(2,6-*octadiena*).

Alcadiene cu duble legături conjugate. Cel mai simplu reprezentant al acestora este *critrenul* numit și *butadienă* sau *divinil*.

---

[1] Substanțele cu caracter *estrogen* determină apariția *menstrelor*.

În Combinatul de cauciuc sintetic din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej butadiena se obține prin dehidrogenarea butanului sau butenelor în prezența trioxidului dicromic la 600°:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-2H_2} CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2} \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{-H_2} \end{matrix}\right| \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$$

Butadiena este o substanță gazoasă foarte importantă la fabricarea cauciucului sintetic.

Derivatul clorurat al butadienei este *2-clor-butadiena* sau *cloroprenul*: $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$ prin

a cărui polimerizare se obține *cauciucul sintetic american* (neopren).

$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$ 2-metil-butadiena (izoprenul)

se obține prin dehidrogenarea izopentanului în prezența trioxidului dicromic la 550°:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-2H_2} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

Izoprenul este o substanță lichidă, foarte utilizată la fabricarea cauciucului sintetic.

Se cunoaște de asemenea și *2,3-dimetil-butadiena*, $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH_2$, substanță lichidă, utilizată la fabricarea cauciului sintetic.

Proprietăți chimice.

a) Adiția hidrogenului. Hidrogenul în stare născîndă, obținut din etanol și sodiu, este adiționat la butadienă în pozițiile 1 și 4 cu formare de 2-butenă:

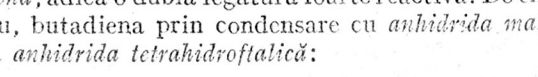
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{2H} CH_3-CH=CH-CH_3$$

b) Adiția halogenilor. Prin adiția bromului la butadienă se obține în cantitate mai mare *1,4-dibrom-2-butenă* și în cantitate mai mică *3,4-dibrom-1-butenă*:

$$2CH_2=CH-CH=CH_2+2Br_2 \begin{cases} \longrightarrow CH_2Br-CH=CH-CH_2Br \\ \longrightarrow CH_2=CH-CHBr-CH_2Br \end{cases}$$

Clorul este adiționat în mod analog.

c) Sinteze dien. În aceste reacții O. Diels și K. Alder au descoperit în 1928 că o dienă se condensează la încălzire cu un compus care conține o *filodienă*, adică o dublă legătură foarte reactivă. De exemplu, butadiena prin condensare cu *anhidrida maleică* dă *anhidrida tetrahidroftalică*:



Reacția este *stereospecifică*, adică dintre toți izomerii posibili se formează unul singur. Sinteza dien are loc fără catalizatori la încălzirea dienei cu compusul care conține filodiena sau filodienele respective.

d) Reacții de polimerizare. Butadiena, izoprenul și cloroprenul se polimerizează, formînd macromolecule filiforme.

Dintre butadienele substituite cea mai importantă din punct de vedere biologic este izoprenul. Sub formă de resturi izoprenice intră în compoziția unor substanțe organice, cum sînt de exemplu *cauciucul natural*, *licopina*, *carotenii* și *fitolul*. Acesta din urmă intră

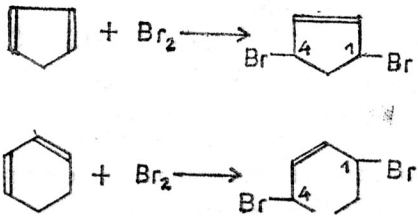
în alcătuirea clorofilei, a vitaminelor *E* (tocoferoli) și a vitaminelor *K* (filochinone).

Cicladiene.

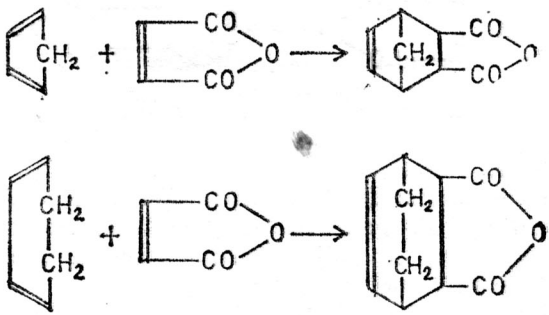
Cele mai însemnate cicladiene sînt *ciclopentadiena* și *ciclohexadiena*. Prima se obține la distilarea fracțională a gudroanelor, iar ciclohexadiena se prepară sintetic.

Proprietăți chimice

a) Adiția bromului la ciclopentadienă și ciclohexadienă se face în pozițiile 1.4:



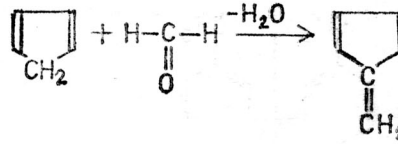
b) Condensarea cu anhidrida maleică are loc după mecanismul sintezei dien:



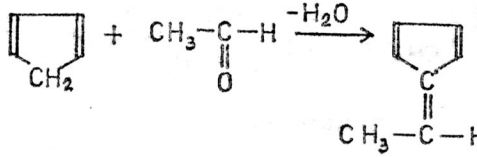
c) Polimerizarea ciclopentadienei se face după același mecanism.

d) Fulvene. Ciclopentadiena formează cu aldehidele sau cu cetonele hidrocarburi colorate, numite

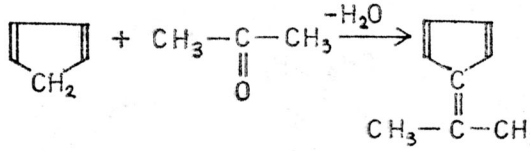
fulvene (J. T h i e l e, 1900). De exemplu, cu aldehida formică formează *fulvena*:



cu aldehida acetică formează *metilfulvena*:



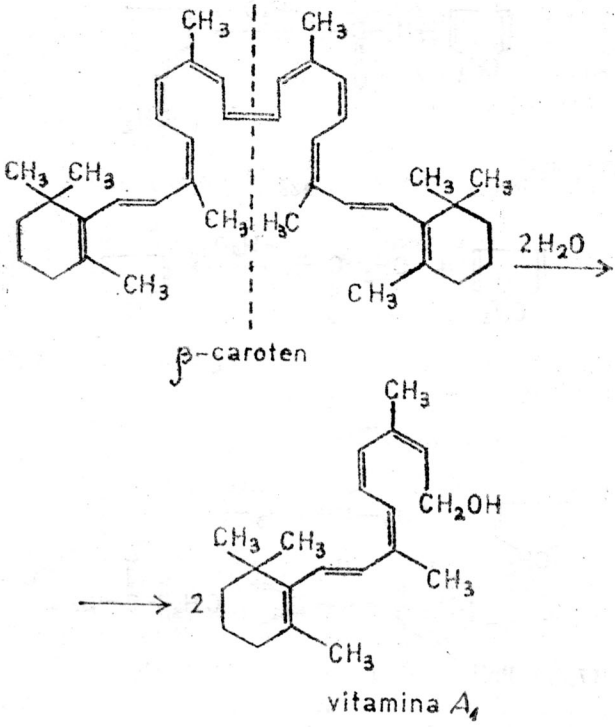
iar cu acetona *dimetilfulvena*:



17.3.5. Polienе. Polienele sînt hidrocarburi cu un număr mare de duble legături conjugate. În acest grup intră *carotenoidele*, în număr de peste 80, care se află în plante și în animale. Culoarea lor galbenă-portocalie este determinată de numărul mare al legăturilor conjugate. Sinteza acestor substanțe este caracteristică exclusiv plantelor, iar animalele le preiau de la acestea din urmă prin intermediul alimentelor. Din grupul carotenoidelor fac parte *licopina* din roșii, piersici, pepeni verzi, α-, β- și γ-*carotenii*.

Carotenoidele au aceeași formulă moleculară $C_{40}H_{56}$ și una dintre cele mai importante este β-*carotenul*

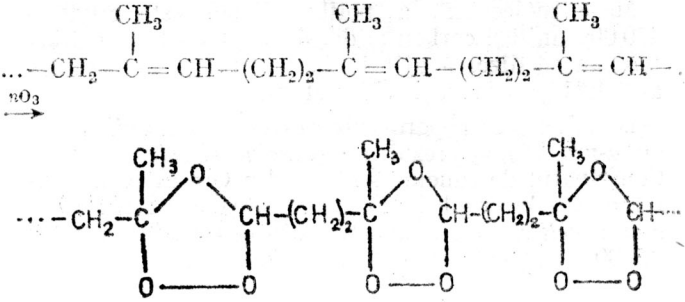
din morcovi, care se transformă în organismul animal prin hidroliză în *vitamina* A_1.



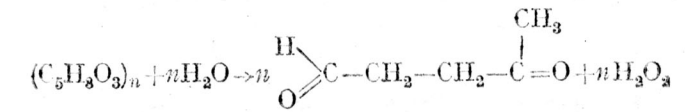
17.3.5.1. Cauciucul natural. Se află sub forma unei emulsii numită *latex* în sucul unor plante, cum sînt, de exemplu, în ţara noastră, *păpădia* (Taraxacum officinale) şi *laptele-cîinelui (laptele-cucului)*, iar în ţările calde *arborele de cauciuc* (Hevea brasiliensis, Ficus elastica etc.).

Cauciucul natural este o substanţă macromoleculară cu formula $(C_5H_8)_n$ a cărui structură a putut fi dovedită cu ajutorul unor reacţii de degradare. Astfel, prin distilarea uscată a cauciucului la temperaturi

peste 300°, G. Williams a obținut izopren încă din 1860, considerîndu-se că substanța respectivă este un polimer al izoprenului. Ulterior C. Harries a efectuat *ozonoliza* cauciucului natural:



Ozonida formată $(C_5H_8O_3)_n$ hidrolizează, formînd *levulinaldehidă:*



Cauciucul natural este forma *cis* a *poliizoprenului*, în timp ce *gutaperca* din coaja și frunzele unor plante tropicale este forma *trans* a aceluiași polimer.

Proprietățile fizico-mecanice ale cauciucului natural pot fi îmbunătățite prin vulcanizare, adică prin reacția sa cu sulful la 135—145°. În acest proces sulful reacționează cu macromoleculele de cauciuc prin substituție, macromoleculele respective unindu-se între ele prin atomi de sulf legați covalent. Astfel, cauciucul își menține elasticitatea atît la temperaturi relativ joase cît și la temperaturi relativ ridicate.

17.3.5.2. Cauciucuri sintetice.

a) Cauciucul polibutadienic

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

datează din 1932 și a fost obținut de S. V. Lebedev

prin polimerizarea butadienei în prezența sodiului metalic. În prezent butadiena este polimerizată în emulsie, utilizîndu-se ca inițiatori *hidroperoxidul de izopropilbenzen* sau alți compuși asemănători.

Masa moleculară a polibutadienei este 80000—450000 unități carbon și densitatea 0,8—0,9; polibutadiena se dizolvă atît în benzen cît și în derivații alchilați și clorurați ai acestuia.

Butadiena se copolimerizează cu *acrilonitril, stiren* și *α-metilstiren*, rezultînd *cauciucuri sintetice*. În Combinatul de cauciuc sintetic din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej se obține *cauciuc butadien-α-metilstirenic*, raportul dintre copolimeri fiind de 30% α-metilstiren și 70% butadienă:

$$\ldots{-}CH_2{-}CH=CH{-}(CH_2)_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\ldots$$

b) Cauciucul poliizoprenic sintetic se obține prin polimerizarea izoprenului în emulsie sub acțiunea peroxizilor. Se deosebește de cauciucul natural poliizoprenic $(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$ prin structura sa amorfă și calitățile sale fizico-mecanice inferioare.

c) Cauciucul policloroprenic $(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$ sau *neoprenul* se obține, polimerizînd cloroprenul în emulsie sub acțiunea peroxizilor. Neoprenul este de trei feluri: α, μ sau ω. Cel mai căutat pentru proprietățile sale fizico-mecanice este α-neoprenul: are o masă moleculară mare (100000— 300000 unități carbon), structură liniară, este solubil în benzen și este plastic; *μ-neoprenul* este destul de elastic și practic insolubil

în benzen, iar *ω-neoprenul* se caracterizează prin rigiditatea sa.

17.4. Alchine. Hidrocarburile nesaturate cu triplă legătură se numesc alchine și au formula generală C_nH_{2n-2}. Numele unei alchine se formează de la cel al alcanului cu același număr de atomi de carbon, înlocuindu-se terminația *an* prin terminația *ină*. Astfel, alchina C_2H_2 se numește *etină* (acetilenă), alchina C_3H_4 *propină* ș.a.m.d.

Locul triplei legături la alchinele cu un număr mai mare de atomi de carbon se notează cifric. De exemplu:

$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$$

se citește *pentina — 2.*

Izomeria de poziție apare de la *butină:*

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \; ; \; CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

butina — 1 (etiletina); *butina — 2* (dimetiletina)

Alchinele sînt de două feluri: *acide* ($CH \equiv CH$, $CH \equiv CR$) și *neutre* ($CR \equiv CR$). În etină ambii atomi de hidrogen pot fi înlocuiți prin metale obținîndu-se *acetiluri* $2M^+C_2^{2-}$, în timp ce în propină $CH \equiv C-CH_3$, butină $CH \equiv C-CH_2-CH_3$ etc. numai atomul de hidrogen, legat de carbonul triplei legături poate fi înlocuit cu metale pentru a da acetiluri $M^+ {}^-:C \equiv CR$. Alchinele neutre nu dau acetiluri.

17.4.1. Obținerea alchinelor.

a) Etina se prepară din carbură (acetilură) de calciu:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Deoarece acetilura de calciu este un compus ionic, format din cationul Ca^{2+} și anionul $^-:C \equiv C:^-$, ecuația de mai sus trebuie scrisă astfel:

$$^-:C \equiv C:^- + 2H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + 2OH^-$$

În Combinatul chimic din Borzești acetilena se obține prin piroliza metanului:

$$2\ CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$$

Sinteza totală a acetilenei, adică obținerea ei direct din elemente (la 3000°) are doar o importanță teoretică:

$$2\ C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$$

17.4.2. Proprietăți. În condiții obișnuite de presiune și temperatură alchinele cu C_2—C_4 sînt gazoase, cele cu C_5—C_{14} sînt lichide, iar cele cu mai mulți atomi de carbon sînt solide. Alchinele sînt mai solubile în apă decît celelalte hidrocarburi și mai reactive.

a) Adiția hidrogenului:

$$CR{\equiv}CR \xrightarrow{H_2} CHR{=}CHR \xrightarrow{H_2} CH_2R{-}CH_2R$$

b) Adiția halogenilor:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{X_2} CHX{=}CHX \xrightarrow{X_2} CHX_2{-}CHX_2$$

c) Adiția hidracizilor. Etina adiționează acid clorhidric în prezența $HgCl_2$, dînd *clorură de vinil:*

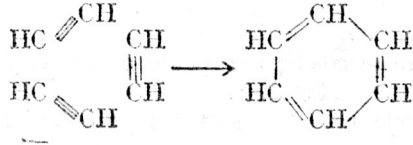
$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{(HgCl_2)} CH_2{=}CHCl$$

d) Adiția apei (Reacția lui M. G. Kucerov). Acetilena, introdusă într-o soluție diluată de acid sulfuric, adiționează apa sub acțiunea catalitică a sulfatului mercuric, formînd *aldehidă acetică*. Ca produs intermediar se formează *alcool vinilic (etenol)* care fiind nestabil, trece prin izomerizare în etanal:

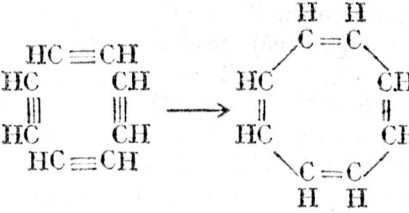
$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{(HgSO_4)} \left[\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \end{matrix}$$

La noi această reacție se aplică la obținerea aldehidei acetice (Uzina din Rîșnov).

e) Polimerizarea acetilenei. La trecerea acetilenei prin tuburi încălzite la circa 700° se obține un amestec complex de hidrocarburi (gudron), în care benzenul reprezintă produsul principal:



Sub acțiunea catalitică a $Ni(CN)_2$ la 60 — 70° și 20 *atm* acetilena formează *ciclooctatetraena* (W. Reppe, 1945):



Sub acțiunea catalitică a unei soluții de clorură de cupru (I) și clorură de amoniu acetilena se dimerizează dînd *vinilacetilena:*

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \longrightarrow CH \equiv C - CH = CH_2$$

Vinilacetilena adiționează HCl la tripla legătură, dînd *2-clorbutadienă (cloropren):*

$$CH \equiv C - CH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH_2$$

f) Compușii metalici ai acetilenei. Acetilena dă cu metalele alcaline în absența apei *acetiluri*. De exemplu, la trecerea acetilenei peste sodiu metalic la 150° se formează *acetilură monosodică:*

$$CH \equiv CH + Na \longrightarrow CH \equiv C:^{-}\,Na^{+} + \frac{1}{2}H_2$$

În anumite condiții se poate obține *acetilură disodică*, $Na^{+}\,{}^{-}:C \equiv C:^{-}\,Na^{+}$.

Acetilurile metalice sînt compuși ionici:

$$CH \equiv C:^{-}\,M^{+}\ ;\ M^{+}\,{}^{-}:C \equiv C:^{-}\,M^{+}$$

$$M^{2+}\,{}^{-}:C \equiv C:^{-}$$

Acetilura de cupru (I), Cu_2C_2 (roșie) și acetilura de argint, Ag_2C_2 (galbenă), se descompun cu explozie la cald.

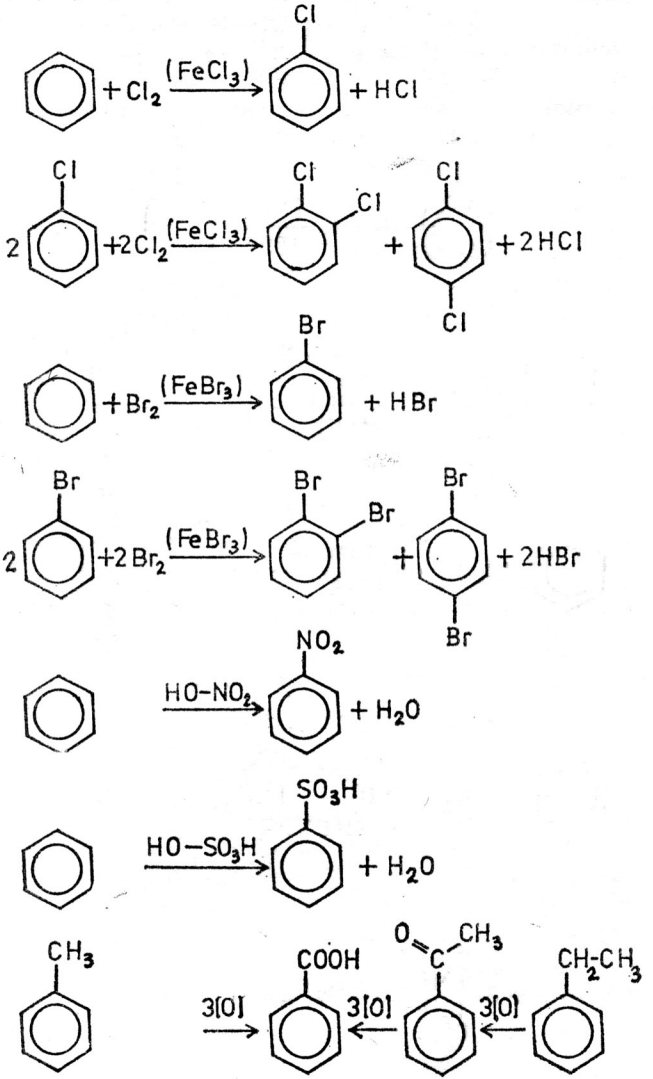
Alchina cea mai importantă este acetilena care, prin ardere în oxigen (flacără oxiacetilenică), se utilizează la sudura metalelor, deoarece în astfel de condiții se produce o ridicare a temperaturii pînă la 3000°.

Îmbutelierea acetilenei se face în cilindri de oțel la 20 *atm*. De fapt, în aceste tuburi se află o soluție de acetilenă în acetonă, îmbibată într-un material poros. De cele mai multe ori acetilena se produce la fața locului din carbid și apă.

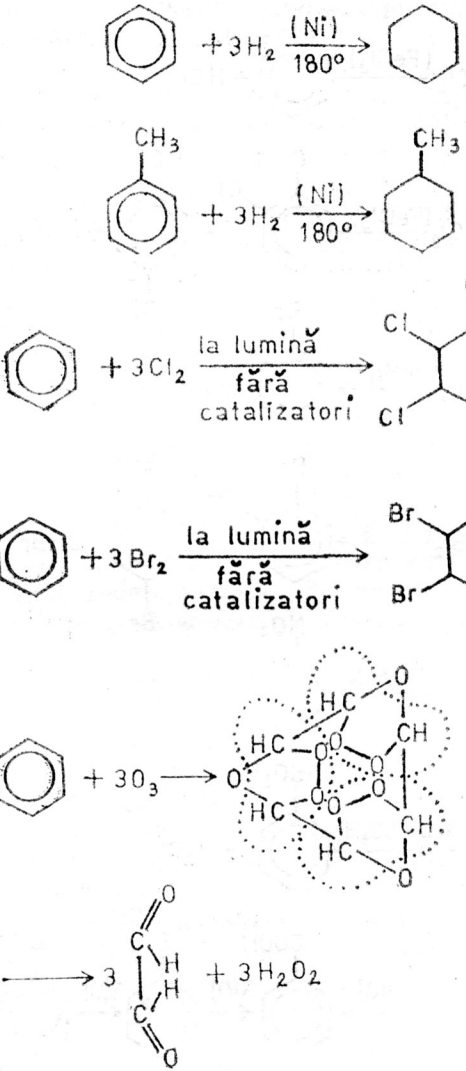
Acetilena servește la obținerea unor compuși, cum sînt de exemplu, *clorura de vinil, aldehida acetică, tetracloretanul* etc.

17.5. Hidrocarburi aromatice (arene). A. Kekulé a atribuit în 1865 benzenului o formulă ciclică cu trei duble legături conjugate, utilizată și în prezent, dar care reflectă numai în parte structura acestei hidrocarburi.

Caracterul saturat al benzenului apare în următoarele reacții de substituție:



și caracterul său nesaturat în următoarele reacții de adiție:



Prin ozonizarea benzenului rezultă *triozonida* acestuia, care este nestabilă și hidrolizează, dînd *glioxal* (etandial) și apă oxigenată.

Caracterul aromatic al benzenului este determinat de două condiții *structurale* și o condiție *stereochimică*. Condițiile structurale se referă la *ciclizare* și existența acelui *sextet* de *electroni* π delocalizați, iar condiția stereochimică se referă la existența unui ciclu lipsit de tensiune.

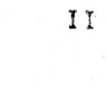
Condițiile aromatizării sînt îndeplinite nu numai de benzen, de omologii lui și de derivații acestora, ci și de alte substanțe ca, de exemplu, *furan* (I), *tiofen* (II), *pirol* (III), *piridină* (IV), *pirimidină* (V), *borazol* (VI) etc.

I

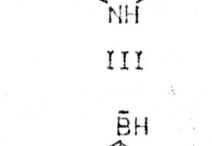
II

III

IV



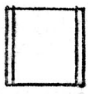
V



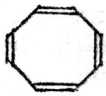
VI

E. Hückel a susținut în 1931 în *regula* sa că toate structurile polienice, monociclice, cu $4n + 2$ electroni π, în care $n = 0, 1, 2, \ldots$ manifestă un caracter aromatic datorită energiei lor de conjugare. În lumina acestei reguli fundamentată pe principiile mecanicii cuantice *toate ciclurile cu* 2, 6, 10 etc. *electroni* π, *adică în sistem conjugat manifestă caracter aromatic*.

După această regulă *ciclobutadiena* (VII), *ciclooctatetraena* (VIII):

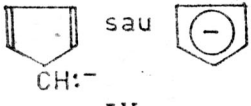


VII

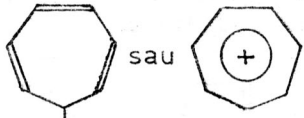


VIII

nu sînt aromatice, în timp ce ionul de *ciclopentandienil* (IX) și cel de *cicloheptantrienil* (X) sînt aromatici, deoarece conțin cîte un sextet de electroni π delocalizați în ciclul lor:



IX



X

Prin difractarea razelor X s-a dovedit că legăturile dintre atomii de carbon din molecula benzenului sînt echivalente, distanța dintre doi atomi de carbon vecini este de 1,39 Å, menținîndu-se invariabilă atît la omologii benzenului cît și la derivații lor.

Echivalența acestor legături se datorește distribuției uniforme a celor 6 electroni π între atomii de carbon ai ciclului (efect de conjugare).

În afară de formula structurală dată de A. K e k u l é, benzenul poate fi reprezentat și prin formulele structurale XI, XII sau XIII:

XI

XII

XIII

În formula XI săgețile indică deplasarea electronilor π, iar formulele XII și XIII reflectă distribuția uniformă a electronilor π în ciclu, care produce echi-

valența legăturilor C—C și stabilitatea ciclului aromatic.

17.5.1. Obținerea arenelor. Arenele se află pînă la 30% în țițeiul brut, de unde pot fi extrase prin dizolvare selectivă cu ajutorul dioxidului de sulf lichid (procedeul L. Edeleanu).

Arenele se află, de asemenea, în gazele de cocserie și în gudronul rezultat prin distilarea uscată a cărbunilor de pămînt. Prin distilarea uscată a acestor materiale la 900—1000°, în vase închise, în absența aerului, se obține gazul de luminat (H_2, CH_4, CO, alchene, CO_2 și N_2), ape amoniacale și gudron.

Prin distilarea fracționată a gudronului rezultă următoarele fracțiuni:

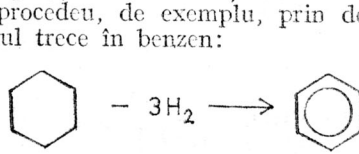
de la 85—170° *ulei ușor* (benzen, toluen, xileni etc.);

de la 170—240° *ulei carbolic* (fenoli și naftalină);

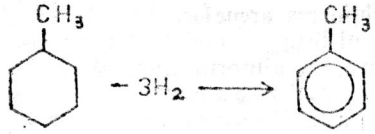
de la 240—270° *ulei creozotic* (crezoli, baze piridinice);

de la 270—400° *ulei antracenic* (verde) (antracen, fenantren etc.), iar în reziduul numit *smoală* se află piren, crizen etc.

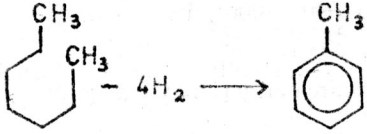
Unele arene se pot obține prin *reformare catalitică* (platformare) în rafinăriile de petrol ca, de exemplu, cea de la Brazi. În acest scop se utilizează benzine care fierb în jurul temperaturii de 200°. Pentru a împiedica formarea și depunerea cocsului, benzinele respective sînt încălzite în prezența hidrogenului la 450—500° și 15—20 *atm*. Această hidrogenare este catalizată de platină 0,5% pe suport de γ-Al_2O_3. Procedeul platformării se numește astfel de la numele platinei utilizată drept catalizator. Extragerea arenelor rezultate se face cu glicol și soluția respectivă este distilată în coloane speciale. Astfel, rezultă benzen, toluen, xileni și etilbenzen. În reziduu există izomeri de poziție ai trimetil-și tetrametilbenzenului. În acest procedeu, de exemplu, prin dehidrogenare ciclohexanul trece în benzen:



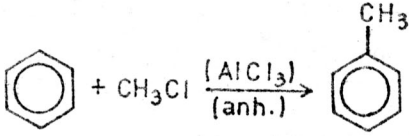
metilciclohexanul în toluen:



iar n-heptanul prin ciclizare trece în toluen:

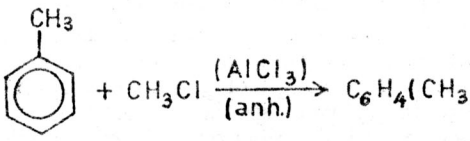


Toluenul rezultă și prin metoda F r i e d e l-C r a f t s:

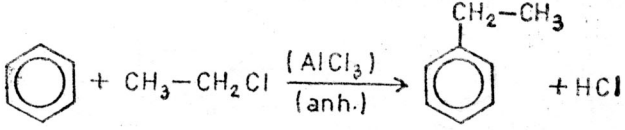


În această reacție benzenul fiind mediu de reacție, trebuie luat în exces, iar $AlCl_3$ trebuie să fie neapărat anhidră, deoarece *triclorura hexaaquoaluminică*, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, este lipsită de proprietăți catalitice.

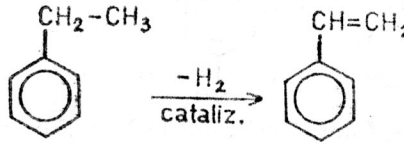
Toluenul reacționează cu clorura de metil, dînd xileni:



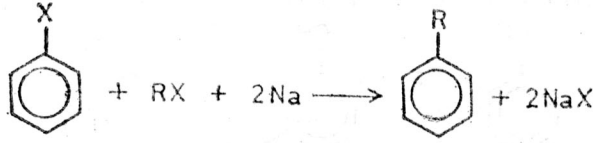
iar benzenul reacționează cu clorura de etil, dînd etilbenzen:



Prin hidrogenarea catalitică a etilbenzenului se obține stiren ca, de exemplu, în Combinatul de cauciuc sintetic din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej:



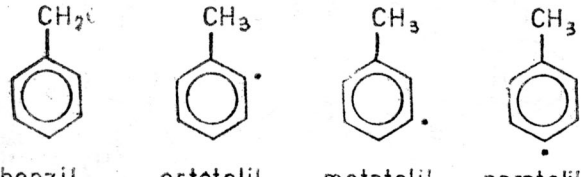
În metoda Fittig-Wurtz derivatul halogenat aromatic reacționează la cald cu halogenura de alchil în prezența sodiului metalic:



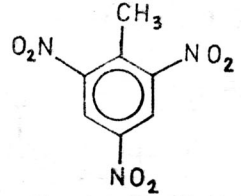
17.5.2. Arene monociclice. Principalele arene monociclice sînt: *benzenul* (fenul), *toluenul* (metilbenzenul), *dimetilbenzenii* (xilenii), *trimetilbenzenii*, *tetrametilbenzenii* și *izopropilbenzenul* (cumenul).

Benzenul, C_6H_6, este un lichid incolor (*p.f.* 80,4°). Se utilizează ca solvent pentru grăsimi și rășini etc. și ca materie primă în unele sinteze organice.

Toluenul, $C_6H_5—CH_3$, este un lichid incolor (*p.f.* 110,5°), utilizat ca solvent și ca materie primă în unele sinteze organice. De la toluen se cunosc patru radicali: *benzil*, *ortotolil*, *metatolil* și *paratolil*:

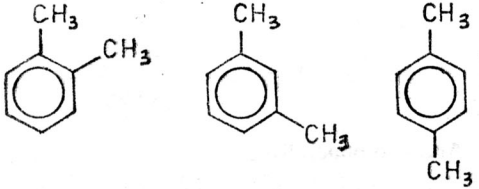


Prin nitrarea toluenului se obține în ultimă instanță *trinitrotoluen* (2, 4, 6-trinitrotoluen sau TNT):



care este o substanță cristalizată (*p.t.* 80°), cunoscută mai ales sub numele de *trotil* și se utilizează în pirotehnie ca exploziv.

Dimetilbenzenii (xilenii) sînt: 1,2-*dimetilbenzenul* (ortoxilenul), 1,3-*dimetilbenzenul* (metaxilenul) și 1,4-*dimetilbenzenul* (paraxilenul):

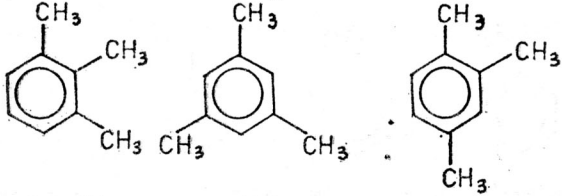


ortoxilen metaxilen paraxilen

Xilenii sînt substanțe lichide care se prezintă laolaltă sub formă de amestec. Avînd puncte de fierbere foarte apropiate, pot fi separați numai cu ajutorul acidului sulfuric, avînd viteze de sulfonare diferite.

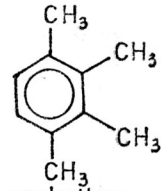
Ortoxilenul servește la fabricarea fibrei sintetice numită *terilen*.

Trimetilbenzenii sînt: 1, 2, 3-*trimetilbenzenul* (hemimelitenul), 1, 3, 5-*trimetilbenzenul* (mezitilenul) și 1, 2, 4-trimetilbenzenul (pseudocumenul):

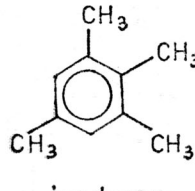


hemimeliten mezitilen pseudocumen

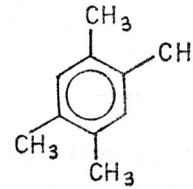
Tetrametilbenzenii sînt: 1, 2, 3, 4-*tetrametilbenzenul* (prehnitenul), 1, 2, 3, 5-*tetrametilbenzenul* (izodurenul) și 1, 2, 4, 5-*tetrametilbenzenul* (durenul):



prehniten

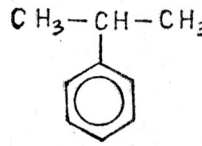


izoduren



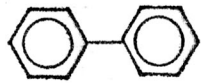
duren

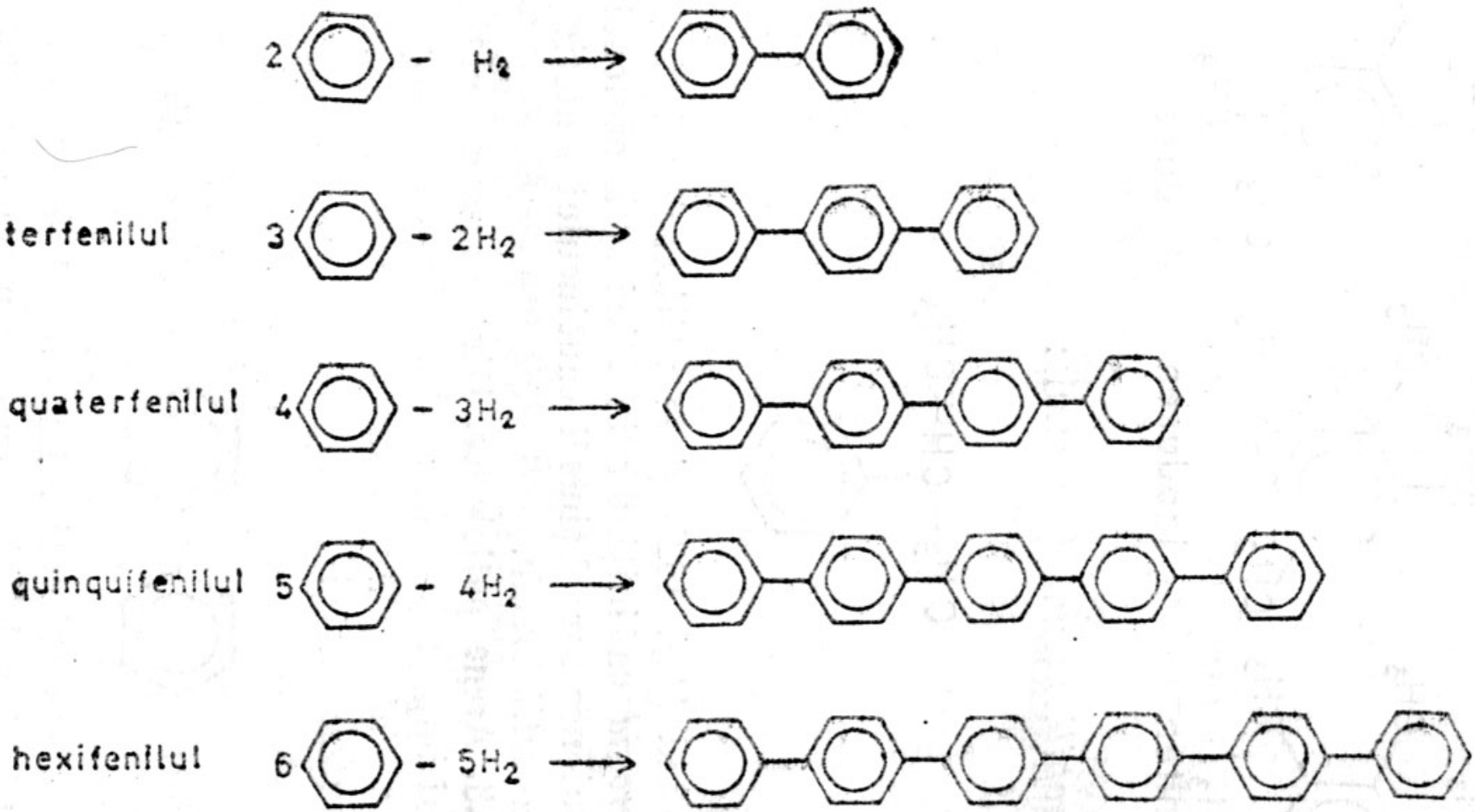
Izopropilbenzenul (cumenul):



este lichid (*p.f.* 152°) și se utilizează sub formă de *hidroperoxid* ca inițiator la fabricarea acetonei și a fenolului necesar obținerii cauciucului sintetic *butadien—α-metilsterenic*.

17.5.3. Arene policiclice. Dintre arenele policiclice cele mai importante sînt: *difenilul-hexifenilul, fenilmetanii, naftalina, antracenul, naftacenul, fenantrenul, dibenzantracenul* și *coronenul*.

Difenilul,  , se extrage din gudroane sau se obține sintetic. Este o substanță cristalizată (*f.t.* 71°). Prin dehidrogenarea benzenului la 600—700° rezultă arenele policiclice cu cicluri unite direct ca difenilul:


2 - H2
terfenilul
3 - 2H2
quaterfenilul
4 - 3H2
quinquifenilul
5 - 4H2
hexifenilul
6 - 5H2

Dintre fenilmetani, *difenilmetanul*,

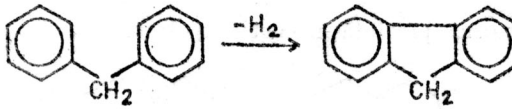
$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5,$$

și *trifenilmetanul*, $(C_6H_5)_3CH$, se obțin prin metoda Friedel-Crafts:

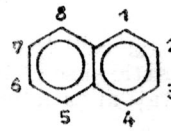
$$2C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{(AlCl_3 anh.)} C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5 + 2HCl$$

$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{(AlCl_3 anh.)} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$

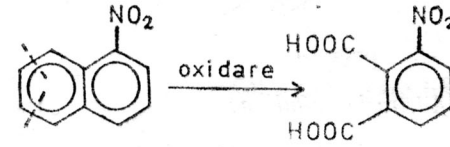
Difenilmetanul la temperaturi înalte trece în *fluoren:*

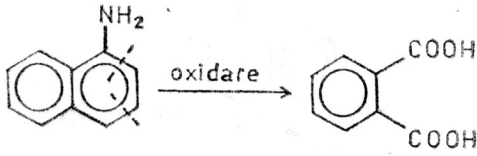


Naftalina (naftenul). Are formula moleculară $C_{10}H_8$ și formula structurală:



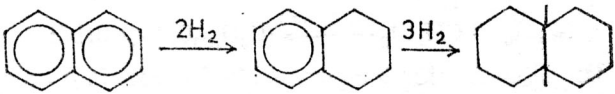
în care pozițiile 1, 4, 5, 8 se notează cu α și pozițiile 2, 3, 6, 7 cu β. Structura ei a fost dovedită de E. Erlenmeyer prin oxidarea *α-nitronaftalinei* și a *α-naftilaminei:*





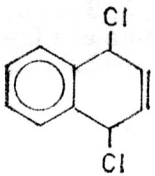
În prima reacție se obține *acid nitroftalic* și în ultima *acid ortoftalic*.

Molecula naftalinei conține 5 legături duble, deci 10 electroni π. Existența dublelor legături poate fi dovedită prin hidrogenarea totală a naftalinei. În prima etapă se formează *tetralină* (tetrahidronaftalină) și la sfîrșit *decalină* (decahidronaftalină):

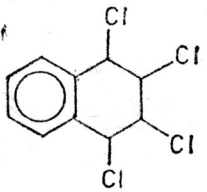


Decalina prezintă izomerie cis-trans:

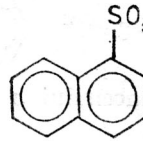
Naftalina este cristalizată (*p.t.* 80°), sublimează, are un miros caracteristic și se utilizează contra moliilor. Principalii derivați ai naftalinei sînt: 1, 4-*diclornaftalina:*



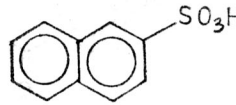
1, 2, 3, 4-*tetraclornaftalina:*



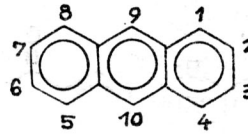
acidul α-naftalinsulfonic:



și *acidul β-naftalinsulfonic:*



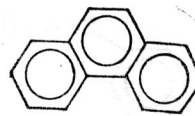
Antracenul (antrenul). Are formula moleculară $C_{14}H_{10}$ și formula structurală:



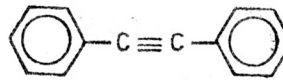
Pozițiile 1, 4, 5, 8 se notează cu α, pozițiile 2, 3, 6, 7 cu β, 9 și 10 cu γ.

Este o hidrocarbură cristalizată în foițe incolore (*p.t.* 213°). Se află în uleiul verde rezultat prin distilarea fracționată a gudronului (270—400°) și numele său derivă de la grecescul *antrax*, care înseamnă cărbune.

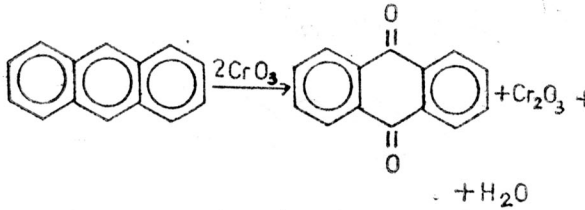
Formulei $C_{14}H_{10}$ îi corespund trei izomeri: antracenul, *fenantrenul:*



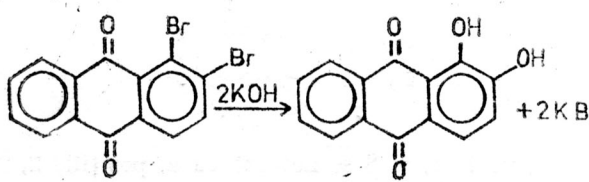
și *tolanul* (difeniletinul):



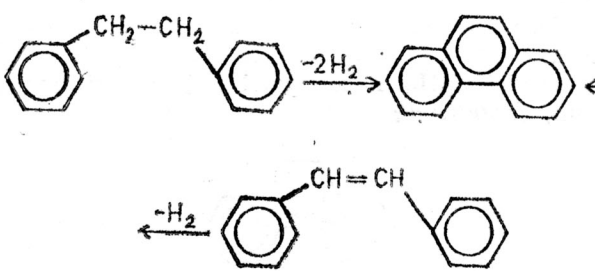
Prin oxidarea antracenului rezultă *antrachinona* (antrendiona):



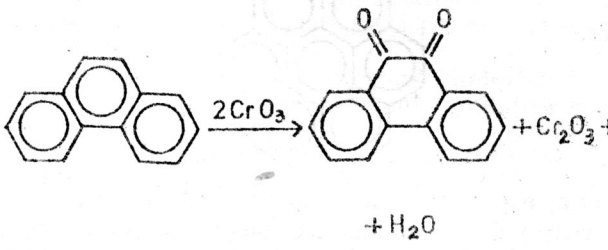
de la care derivă *alizarina*, colorant roșu de sinteză obținut de G. Graebe și K. Liebermann (1868):



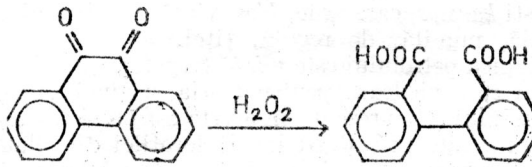
Fenantrenul se află în uleiul verde. Structura fenantrenului a fost dovedită la trecerea difeniletanului simetric sau a stilbenului în fenantren:



Fenantrenul se prezintă în cristale incolore (*p.t.* 100°). Prin oxidare cu CrO_3 dă *fenantrenchinonă* (fenantrendionă):

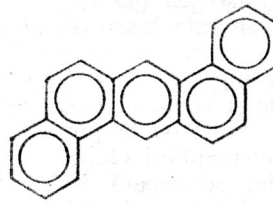


care prin oxidare cu H_2O_2 formează *acid difenic:*



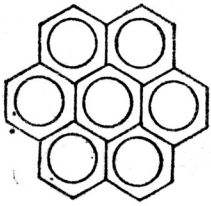
Constelația fenantrenică intră în structura unor substanțe de mare însemnătate biologică *(steroizii, hormonii sexuali, saponinele* etc.)

Dibenzantracenul are formula structurală:



fiind una dintre hidrocarburile cancerigene.

Coroneul (hexabenzobenzenul) este o hidrocarbură cu cicluri condensate compact:



17.6. Petrol. Petrolul brut (țițeiul) este din punct de vedere chimic un amestec complex de hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide care se află în scoarța terestră sub formă de zăcăminte. Din punct de vedere geologic petrolul este o rocă sedimentară, *caustobiolitică* (de la cuvintele grecești *kaustos*, care arde, *bios*, viață și *lithos*, piatră), lichidă, numită, de regulă, țiței.

Originea petrolului este *mixtă* (vegetală și animală). Faptul care pledează pentru teoria originei biologice a petrolului este prezența în acesta a *fito-* și *zooporfirinelor*, formate prin degradarea clorofilei din plantele verzi și a hemoglobinei din sîngele animalelor marine. Fito- și zooporfirinele se numesc și *termometre geologice*, deoarece indică adîncimea pînă la care există, de fapt, zăcăminte de țiței. Astfel de porfirine descompunîndu-se peste 200°, înseamnă că țițeiul se află în scoarța terestră pînă la adîncimea maximă de 6600 m, care este dată de produsul dintre temperatura de 200° și *treapta geotermică* (33 m).

Petrolul american este bogat în alcani (petrol alcanic), cel sovietic în ciclani (petrol ciclanic), iar cel românesc are o compoziție intermediară.

Petrolul conține și compuși oxigenați (acizi naftenici), cu azot (derivați de la piridină și chinolină), cu sulf (tiofen, mercaptani etc.).

La gura sondei se separă hidrocarburi gazoase (C_1—C_3), folosite drept combustibil și *gazolina*, formată din hidrocarburi cu C_3—C_8. Din gazolină se

separă propan și butan care se îmbuteliază laolaltă, utilizîndu-se ca aragaz.

Prin distilarea fracționată a petrolului se obțin următoarele fracțiuni:

de la 30°—200° *benzine* (hidrocarburi cu C_5—C_{10}), utilizate ca solvenți și carburanți pentru motoare cu ardere internă;

de la 200°—300° *petrol lampant* (hidrocarburi cu C_{10}—C_{15}), oglindind prin denumire folosirea sa în trecut pentru ars în lămpi;

de la 300°—370° *motorină* (hidrocarburi cu C_{12}—C_{20}), utilizată drept combustibil pentru motoarele Diesel, lubrifiant pentru frigorifere și la obținerea *cloromotorinei* (cu 60—70%) care se întrebuințează ca plastifiant.

Reziduul negru, rămas după distilarea țițeiului pînă la 370°, se numește *păcură* și reprezintă cam 50% din cantitatea de țiței supusă distilării. Din păcură se obțin: *uleiuri*, *parafină* și *asfalt*.

Uleiurile provenite din păcură conțin ciclani și ciclani alchilați cu C_{20}—C_{50} și sînt folosite ca lubrifianți.

Parafina conține alcani cu C_{20}—C_{50}, este albă, inodoră și se utilizează la obținerea cloroparafinei, la fabricarea lumînărilor, la împachetări medicinale în terapeutica bolilor reumatismale etc.

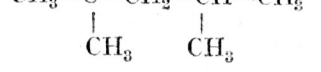
Cerezina conține alcani cu C_{35}—C_{50}, este galbenă și se obține din *ozocherită* (ceară de pămînt) prin rafinare cu acid sulfuric și pămînturi active. Folosește la fabricarea cerurilor și a unsorilor consistente, la apretarea unor țesături, la izolarea cablurilor etc.

Asfaltul (bitumul) este un amestec format din arene grele, rășini și acizi macromoleculari. Este un material utilizat la pavarea străzilor, la etanșarea conductelor și ca material anticorosiv pentru fier.

Motoarele termice sînt cu atît mai puternice, cu cît combustibilul utilizat în amestec cu aerul arde mai încet, uniform și integral, fără depunere de cărbune și fără *detonație* (ciocănirea motorului). Detonația unei benzine în timpul arderii crește cu conținutul

în alcani, în timp ce izoalcanii nu produc astfel de fenomen.

Benzinele pot fi comparate între ele cu privire la detonație cu ajutorul *cifrei octanice*. În mod convențional se admite că n-heptanul care produce o detonație maximă la ardere are cifra octanică zero, spre deosebire de *izooctan* (2, 2, 4-trimetilpentan):



care nu produce detonație la ardere, avînd cifra octanică 100. Benzina a cărei cifră octanică este 75 este alcătuită din 75% izooctan și 25% *n*-heptan.

Cifra octanică a benzinelor obținute prin distilarea fracționată a petrolului este 50—70, a benzinelor de cracare termică 65 și a benzinelor de cracare catalitică 85.

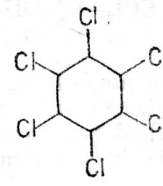
Cifra octanică a benzinelor de distilare primară se mărește prin reformare catalitică, utilizîndu-se diferiți catalizatori în frunte cu cel mai bun dintre ei care este platina și, de aceea, procedeul se numește *platformare*.

Petrochimia este o ramură a industriei chimice în care sînt prelucrate produsele petroliere.

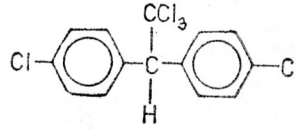
Prin chimizare valoarea petrolului utilizat pînă nu de mult numai drept combustibil se mărește de aproape o sută de ori. De exemplu, prin transformarea petrolului în fibre și fire sintetice valoarea unei tone de petrol brut crește de o sută de ori.

Cele mai însemnate întreprinderi petrochimice de la noi sînt: Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Combinatul chimic de la Borzești, Uzina de fibre și fire sintetice de la Săvinești, Combinatul petrochimic de la Brazi, Rafinăria de petrol din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej etc. etc.

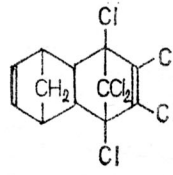
În categoria derivaților halogenați intră *insecticidele clorurate: hexaclorciclohexanul* γ, numit prescurtat H.C.H. sau *gamexan:*



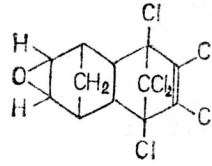
diclordifeniltricloretanul numit prescurtat D.D.T.:



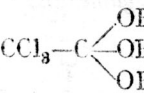
aldrinul (de la numele chimistului K. Alder):



și *dieldrinul* (de la numele chimistului O. Diels):



Kelenul, C_2H_5Cl, *cloroformul*, $CHCl_3$, *bromoformul*, $CHBr_3$, *iodoformul*, CHI_3, *hidratul de cloral*,



clormicetina (cloramfenicolul), *aureomicina* (clortetraciclina), *biligrafinul*, *vioformul* (citoformul) și *largactilul* (clordelazinul) sînt cei mai cunoscuți derivați halogenați, utilizați în practica medicală.

COMPUȘI HIDROXILAȚI

În grupul compușilor hidroxilați intră *alcoolii*, R—OH, *enolii*, R—CH = CHOH și *fenolii*, Ar—OH.

18.1. Alcooli. Alcoolii, în funcție de atomul de carbon legat de hidroxil, sînt *primari*, $R-CH_2OH$, *secundari*, $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CHOH$ și *terțiari* $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C-OH$, iar după numărul hidroxililor din moleculă sînt *monohidroxilici* (monoli) și *polihidroxilici* (polioli). În funcție de catena legată de hidroxil, *saturată* sau *nesaturată*, alcoolii sînt *saturați*, respectiv *nesaturați*, clasificîndu-se astfel:

Alcooli
- sat.
  - alcanoli
  - cicloli
- nesat.
  - cu legătură =: R—CH=CH—CH_2OH
  - „ „ ≡: R—C≡C—CH_2OH

Dacă în catenă se află un ciclu benzenic, alcoolul respectiv este *aromatic* ca, de exemplu, *alcoolul benzilic*, $C_6H_5-CH_2OH$.

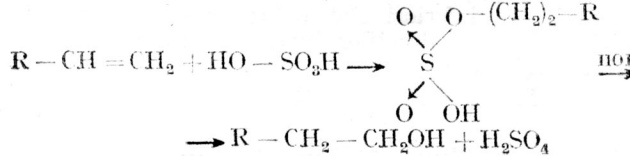
18.1.1. Obținerea alcoolilor. Alcoolii se obțin prin:

a) hidroliza *monohalogenoalcanilor* sau a *esterilor*. De regulă reacția are loc prin încălzire cu soluții de hidroxizi alcalini:

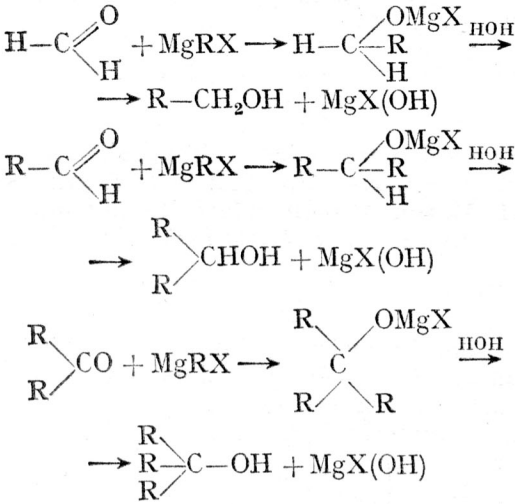
$$RX + NaOH \longrightarrow R-OH + NaX$$

$$R-COOR + NaOH \longrightarrow R-OH + R-COONa$$

b) adiția acidului sulfuric la alchene și hidroliza sulfaților acizi formați:



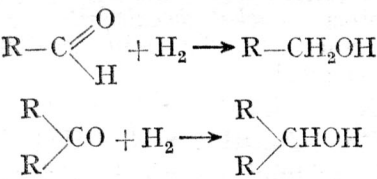
c) adiția compușilor Grignard la aldehide și cetone:



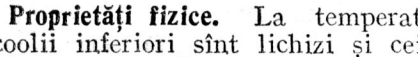
d) acțiunea acidului azotos asupra aminelor alifatice:

$$R-NH_2 + O=N-OH \longrightarrow H_2O +$$
$$R-N=N-OH \longrightarrow R-OH + N_2\uparrow$$

e) hidrogenarea aldehidelor și cetonelor:



18.1.2. Proprietăți fizice. La temperatura obișnuită alcoolii inferiori sînt lichizi și cei superiori solizi. Moleculele alcoolilor fiind asociate prin legături de hidrogen:



alcoolii fierb la temperaturi mai ridicate decît cele ale hidrocarburilor de la care provin. Numărul moleculelor de alcool care se asociază între ele depinde de temperatură și de felul alcoolului respectiv. În stare lichidă moleculele de alcool asociate sînt în echilibru cu cele libere:

$$(R{-}OH)_x \rightleftharpoons xR{-}OH$$

la fierberea alcoolului toate moleculele acestuia fiind libere. Alcoolii primari fierb mai sus decît izomerii lor secundari și aceștia mai sus decît izomerii lor terțiari. Aceasta înseamnă că numărul moleculelor asociate de alcool primar este mai mare decît cel al moleculelor asociate ale izomerului său secundar și al acestora din urmă mai mare decît ale izomerului său terțiar.

Primii trei monoli, *metanolul, etanolul* și *propanolul,* sînt miscibili cu apa în orice proporție. Solubilitatea alcoolilor în apă se datorește formării unor legături de hidrogen între hidroxilii lor și cei ai apei. În molecula ROH, R este partea hidrofobă și OH partea hidrofilă.

18.1.3. Proprietăți chimice. Alcoolii reacționează cu metalele alcaline, dînd compuși ionici numiți *alcoxizi*:

$$R{-}OH + Na \longrightarrow Na^+RO^- + 1/2\ H_2\uparrow$$

care hidrolizează în prezența apei:

$$Na^+RO^- + H_2O \rightleftharpoons R - OH + Na^+ + OH^-$$

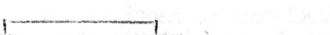
Prin încălzire în prezența acidului sulfuric drept catalizator (cataliză omogenă) alcoolii dau prin deshidratare *alchene*:

$$R{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} R{-}CH = CH_2$$

În prezența acidului sulfuric drept catalizator alcoolii dau *eteri*:

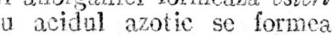
$$2R{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} R{-}O{-}R$$

Cu acizii dau *esteri;* cu acizii carboxilici dau *esteri* ai acestora:



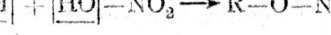
$$R{-}O\boxed{H} + R{-}CO\boxed{OH} \longrightarrow R{-}COOR + H_2O$$

Iar cu acizii anorganici formează *esteri minerali.* De exemplu, cu acidul azotic se formează *azotați de alchil*:

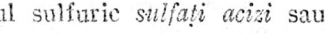


$$R{-}O\boxed{H} + \boxed{HO}{-}NO_2 \longrightarrow R{-}O{-}NO_2 + H_2O$$

și cu acidul sulfuric *sulfați acizi* sau *sulfați neutri de alchil*:

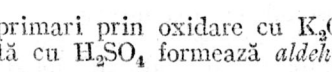


$$R{-}OH + H_2SO_4 \longrightarrow R{-}O{-}SO_3H + H_2O$$



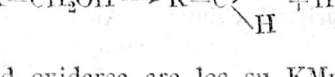
$$2R{-}OH + H_2SO_4 \longrightarrow R_2SO_4 + H_2O$$

Alcoolii primari prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în soluție acidulată cu H_2SO_4 formează *aldehide*:



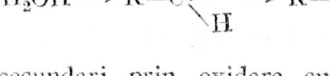
$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{(O)} R{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O$$

și *acizi* cînd oxidarea are loc cu $KMnO_4$:



$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{(O)} R{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{(O)} R{-}C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

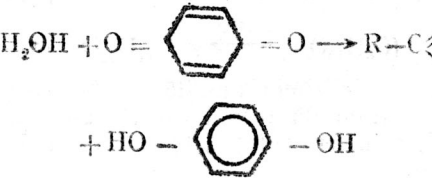
Alcoolii secundari prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în soluție acidulată de H_2SO_4 dau *cetone*:



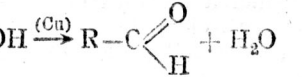
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{(O)} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O$$

Trecerea alcoolilor primari în aldehide și a alcoolilor secundari în cetone este, de fapt, o *dehidrogenare,* în care oxigenul este acceptor de hidrogen. Această

trecere are loc și cu substanțe care nu cedează oxigen ca, de exemplu, *parabenzochinona*:



sau prin *cataliză eterogenă*, trecîndu-se alcoolii în stare de vapori la 300° peste cupru metalic:



18.1.4. Alcooli monohidroxilici. Principalii alcooli monohidroxilici sînt: *metanolul*, CH_3OH, *etanolul*, C_2H_5OH, *propanolii*, C_3H_7OH, *butanolii*, C_4H_9OH, *pentanolii*, $C_5H_{11}OH$, *hexanolul*-1, $C_6H_{13}OH$, *heptanolul*-1, $C_7H_{15}OH$, *fenilmetanolul*, $C_6H_5-CH_2OH$, *difenilmetanolul*, $(C_6H_5)_2CHOH$ și *trifenilmetanolul*, $(C_6H_5)_3COH$.

Metanolul. În Combinatul chimic din orașul Victoria metanolul rezultă, trecîndu-se *gazul de sinteză* ($CO + 2H_2$) peste un catalizator format din ZnO și Cr_2O_3 la 300—350° și 250—300 *atm*:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Metanolul este un lichid incolor, foarte toxic, cu miros caracteristic. Ingerat în tubul digestiv produce inițial orbirea și apoi moartea. Se utilizează ca solvent, ca agent de metilare și la fabricarea aldehidei formice folosită ca materie primă pentru *bachelită*.

Etanolul. În cantitatea cea mai mare etanolul se obține din glucoză sub acțiunea enzimei numită *zimază* din drojdia de bere (Saccharomyces cerevisiae):

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Etanolul industrial se obține din amidon și celuloză. De exemplu, amidonul este transformat mai

întîi în *maltoză* cu ajutorul enzimei numită *diastază* (amilază), existentă în malț (orz încolțit):

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{n\ H_2O} n\ C_{11}H_{22}O_{11}$$

Sub acțiunea enzimei numită *maltază* din drojdia de bere maltoza dă prin hidroliză glucoză care, la rîndul ei, prin fermentație, trece în etanol și dioxid de carbon.

Celuloza în prezența soluțiilor diluate de acizi minerali este hidrolizată pînă la glucoză.

Etanolul este utilizat ca solvent, ca materie primă pentru obținerea eterului etilic $(C_2H_5)_2O$, drept carburant pentru avioanele cu reacție, în industria cauciucului, a băuturilor alcoolice, în parfumerie și în medicină.

Se cunosc 2 propanoli: *propanol*-1, $CH_3—CH_2—CH_2OH$ și *propanol*-2, $CH_3—CHOH—CH_3$; 4 butanoli: *butanol*-1, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$, *butanol*-2 (alcool butilic secundar) ($CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$, *alcoolul izobutilic* (2-metilpropanol-1), $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2OH$ și *alcoolul butilic terțiar* (trimetilcarbinolul), $(CH_3)_3COH$; 8 pentanoli: *pentanol*-1, $(CH_3—(CH_2)_3—CH_2OH$, *pentanol*-2, $CH_3—(CH_2)_2—CHOH—CH_3$, *pentanol*-3, $CH_3—CH_2—CHOH—CH_2—CH_3$, 2-*metilbutanol*-4 (alcool izoamilic), $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2OH$,

2-*metilbutanol*-3, $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHOH—CH_3$,

2-*metilbutanol*-2 (hidrat de amilenă), $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}—CH_2—CH_3$, 2-*metil-*

butanol-1 (alcool amilic optic activ),

$$CH_2OH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3;$$

și 2,2-*dimetilpropanol (terț-butilmetanol, alcool neo-*

$$\textit{pentilic)},\ CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2OH.$$

Se cunosc și alcooli monohidroxilici nesaturați, dintre care cei mai însemnați sînt *alcoolul alilic* și *fitolul*.

Alcoolul alilic (propenolul-1) rezultă prin hidroliza *clorurii de alil*:

$$CH_2=CH-CH_2Cl+HOH \rightleftharpoons CH_2=CH-CH_2OH+HCl$$

Prin dehidrogenarea alcoolului alilic se formează *aldehidă acrilică* (acroleină sau propenal):

$$CH_2=CH-CH_2OH-H_2 \longrightarrow CH_2=CH-CHO$$

prin oxidarea căreia se obține *acid acrilic*,

$$CH_2=CH-COOH:$$

$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{[O]} CH_2=CH-COOH$$

Fitolul, $C_{20}H_{39}OH$, există în clorofilă sub formă de *ester*. A fost obținut de R. Willstätter în 1906.

În molecula acestui alcool există 4 resturi izoprenice:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2)_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

18.1.5. Alcooli polihidroxilici. Acești alcooli conțin în molecule cel puțin doi hidroxili legați de atomi

de carbon diferiți și se mai numesc polioli. Primii polioli se numesc *dioli* sau *glicoli* (de la grecescul *glykys*, dulce) deoarece au gust dulce. Odată cu creșterea numărului de hidroxili din moleculă poliolii pierd mirosul caracteristic monolilor și capătă în schimb gust dulce. Pe de altă parte trebuie subliniată creșterea punctelor de fierbere și a solubilității în apă a poliolilor față de monoli, datorită faptului că asocierea moleculară prin legături de hidrogen este mai puternică decît în cazul monolilor.

Etandiolul (α-glicolul), *propandiolul* (β-glicolul), *butandiolul* (γ-glicolul), *pentandiolul* (δ-glicolul) sînt primii glicoli:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|	|
CH_2	CH_2	$(CH_2)_2$	$(CH_2)_3$
|	|	|	|
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
etandiol	propandiol	butandiol	pentandiol

Dioliii se obțin prin hidroliza dihalogenoalcanilor:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow[HOH]{HOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HBr$$

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow[HOH]{HOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HBr$$

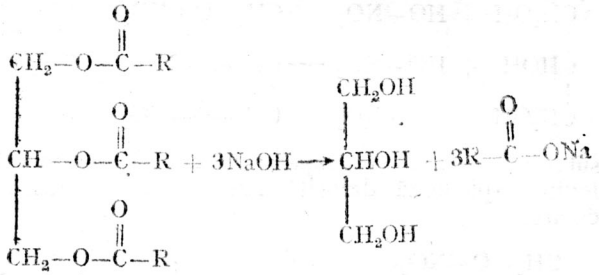
Dintre polioli cei mai însemnați sînt *glicolul, propandiolul, glicerina* (propantriolul), *critritolul* (butantetrolul, tetritolul), *pentitolii, hexitolii, alcoolul polivinilic, chinitolii, quercitolul* și *inozitolul.*

Glicolul, $HOH_2C - CH_2OH$ și *propandiolul,*

$$HOH_2C - CH_2 - CH_2OH,$$

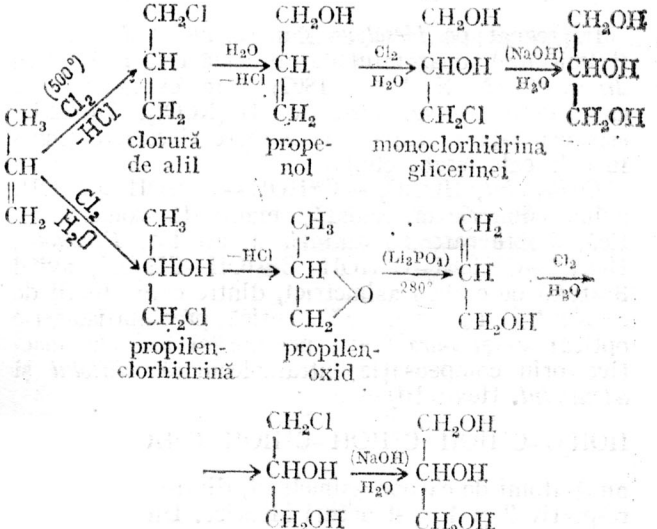
sînt substanțe lichide, utilizate ca lubrifianți și anticongelante în radiatoarele motoarelor auto și ca materii prime în industria chimică.

Glicerina (propantriolul), $HOH_2C-CHOH-CH_2OH$, se obține prin saponificarea grăsimilor numite *trigliceride* în cursul fabricării săpunului:



trigliceridă

sau pornindu-se de la propenă:



Glicerina este un lichid incolor, vîscos, cu gust dulce, solubil în apă, care se utilizează în cosmetică, în industria produselor farmaceutice, la fabricarea unor mase plastice (gliptali) și a *triazotatului de glicerină*, numit impropriu *nitroglicerină*:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} HO-NO_2 \\ \\ HO-NO_2 \\ \\ HO-NO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array} + 3H_2O$$

substanță lichidă la temperatura obișnuită care prin lovire explodează datorită unei oxidări intramoleculare:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ 2CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array} \longrightarrow 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + 1/2\ O_2$$

Impregnat pe *kieselgur* sau pe *nitrat de celuloză* (fulmicoton), triazotatul de glicerină este utilizat ca *dinamită* (A. Nobel, 1867) care explodează cu capsă de *difulminat mercuric*, $Hg(NCO)_2$. Dinamita este utilizată în exploatări miniere și rutiere (tuneluri de cale ferată etc.)

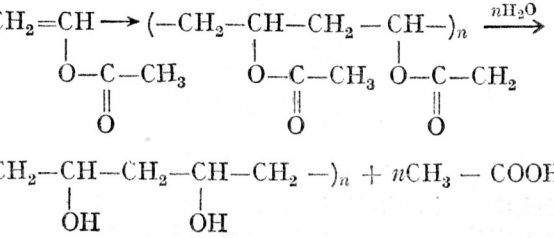
Etriltritolul, $HOHC_2-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$; avînd asimetrie moleculară, manifestă izomerie optică, despre care s-a amintit în alt loc. *Pentitolii*, $HOH_2C-C^*HOH-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$, avînd 3 atomi de carbon asimetrici, dintre care atomii de carbon 2 și 4 au structură identică, prezintă izomerie optică *d-* și *l-arabitolii*, precum și formele inactive prin compensație intramoleculară *xilitolul* și *adonitolul*. Hexitolii,

$$HOH_2C-C^*HOH-C^*HOH-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$$

au 4 atomi de carbon asimetrici, dintre care 2 și 5, respectiv 3 și 4 au structuri identice. Dintre cei zece

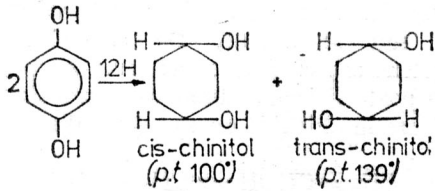
stereoizomeri posibili se cunosc *d-manitolul, d-sorbitolul, d-iditolul* și *dulcitolul inactiv* care se află în plante.

Alcoolul polivinilic este un poliol macromolecular care rezultă din *poliacetat de vinil* prin hidroliză:

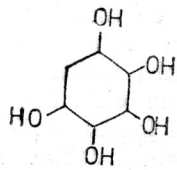


Alcoolul polivinilic este insolubil în solvenți organici (organofob), dar se dizolvă în apă (hidrofil), dînd soluții vîscoase datorită structurii sale macromoleculare. Acest poliol macromolecular servește ca *emulgator* la fabricarea peliculelor și ca înlocuitor al gelatinei în imprimerie.

Chinitolii (ciclohexandiolii) (cis-trans) se obțin prin hidrogenarea *catalitică* a hidrochinonei:

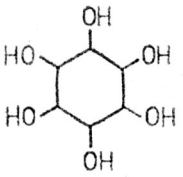


Quercitolul (ciclohexanpentolul):



se află în ghindă. Are 10 stereoizomeri dintre care 6 sînt racemici și 4 forme mezo.

Inozitolul (ciclohexanhexolul) se află în plante și animale:



Există 8 inozitoli izomeri cis-trans. *Mezoinozitolul* (p.t. 225°) se află în mușchii animalelor și ai omului, precum și în plante. Este un factor de creștere pentru microorganisme, de exemplu, pentru drojdia de bere. În plante se află sub formă de *fitină* (sarea de calciu și de magneziu a esterului fosforic al mezoinozitolului).

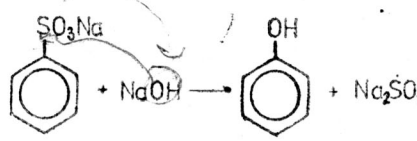
18.2. Enoli. Un enol este un monol al cărui hidroxil este legat de atomul de carbon al unei legături duble, avînd formula generală R—CH = CHOH. Acești monoli sînt instabili, transformîndu-se în aldehide sau în cetone. De exemplu, *alcoolul vinilic* (etenolul), care este cel mai simplu dintre enoli, nu poate fi izolat, deoarece se transformă prin *tautomerizare* în aldehidă acetică (etanal):

$$CH_2 = CHOH \longrightarrow CH_3 - CHO$$

Astfel de substanțe care se deosebesc între ele prin poziția unui atom de hidrogen și a unei legături duble se numesc *tautomere*.

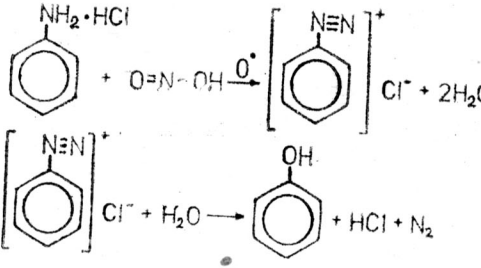
18.3. Fenoli. Fenolii conțin unul sau mai mulți hidroxili legați de un ciclu benzenic. În funcție de numărul hidroxililor fenolii sînt de două feluri: *monohidroxilici* (monofenoli) și *polihidroxilici* (polifenoli).

18.3.1. Obținerea fenolilor. Fenolii se obțin prin: *a) topirea sărurilor acizilor sulfonici aromatici cu hidroxizi alcalini* (A. Kekulé, 1867):



Prin acest procedeu se obțin și *naftolii*: α — *naftolul din* α — *naftalinsulfonat de sodiu* și β — naftolul din β — *naftalinsulfonat de sodiu*.

b) diazotarea aminelor aromatice primare:



18.3.2. Proprietăți fizice. Fenolii sînt cristalizați și au miros neplăcut, caracteristic, în afară de naftoli care sînt inodori. Deși au unul sau mai mulți hidroxili în molecule, fenolii se dizolvă mai puțin în apă decît alcoolii, fiind însă mai solubili în solvenți organici.

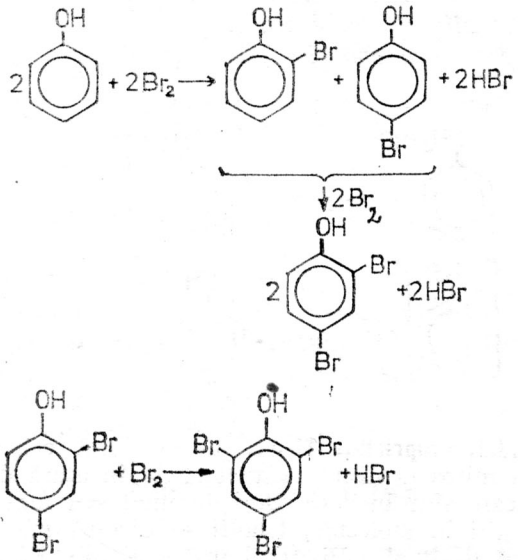
18.3.3. Proprietăți chimice. Avînd caracter acid, fenolii reacționează cu hidroxizii alcalini, dînd *fenoxizi*. De exemplu:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Fenoxizii prin tratare cu derivați halogenați dau *eteri*. De exemplu, fenoxidul de sodiu reacționează cu clorura de metil, dînd *metilfenileter* și clorură de sodiu:

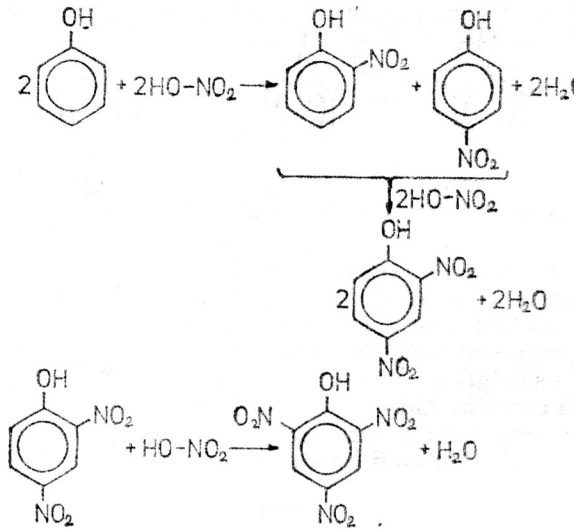
$$C_6H_5ONa + CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5 - O - CH_3 + NaCl$$

Prin *bromurarea* fenolului se obține, la sfîrșit, **2,4,6**-*tribromfenol*:



care se depune sub formă de precipitat alb (reacție de recunoaștere a fenolului). Prin *clorurare* se obține, la sfîrșit, **2,4,6**-*triclorfenol*. Fenolul reacționează

și cu acidul azotic, obținîndu-se, la sfîrșit, 2, 4, 6-*trinitrofenol*:



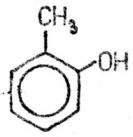
Trinitrofenolul, numit și acid picric (de la grecescul *picros, amar)*, se prezintă sub formă de cristale galbene cu gust amar. Aciditatea acestui monofenol este mărită de cele trei grupe—NO_2, care determină desprinderea hidrogenului hidroxilic sub formă de proton.

Fenolul colorează soluția de $FeCl_3$ proaspătă (nehidrolizată) în violet, crezolii în albastru și ceilalți fenoli în verde.

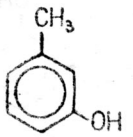
18.3.4. Fenoli monohidroxilici. Principalii fenoli monohidroxilici (monofenoli) sînt *fenolul, crezolii, timolul* și *carvacrolul.*

Fenolul, C_6H_5OH, se prezintă sub formă de cristale incolore care se colorează în roșu în aer datorită oxidării. Sub formă de soluție apoasă 5% se numește *acid carbolic* (acid fenic). Fenolul este utilizat ca materie primă la obținerea maselor plastice.

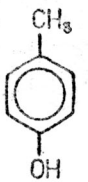
Crezoli. Fenolii toluenului se numesc crezoli. Se cunosc trei crezoli, care sînt izomeri de poziție: *orto-*, *meta-* și *paracrezolul*:



ortocrezol



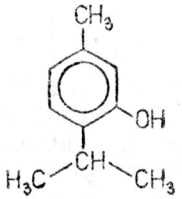
metacrezol



paracrezol

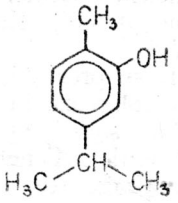
Sub formă de amestec numit *crezol brut*, crezolii se obțin prin distilarea fracționată a gudronului. Crezolii sînt substanțe solide cu miros neplăcut care se topesc la temperaturi relativ joase și sînt mai puțin solubili în apă decît fenolul datorită radicalului metil care este hidrofob. Crezolii sînt mai puțin toxici decît fenolul însă mai antiseptici.

Timolul, 3-metil-6-izopropilfenolul:



este o substanță solidă (*p.t.* 52°), care se află în uleiul de *Thymus vulgaris* („cimbru adevărat" sau lămîioară). Se utilizează ca antiseptic.

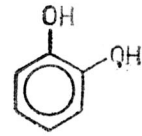
Carvacrolul, 2-metil-5-izopropilfenolul:



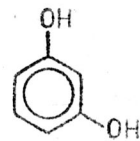
este o substanță lichidă la temperatura obișnuită. Se află în uleiul de chimion și de cimbru de grădină *(Satureja hortensis)*.

18.3.5. Fenoli polihidroxilici. Principalii fenoli polihidroxilici sînt *difenolii, trifenolii, tetrahidroxibenzenul, pentahidroxibenzenul* și *hexahidroxibenzenul.*

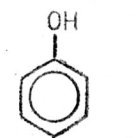
De la benzen se cunosc difenolii:



pirocatehină (*p.t.* 104°)

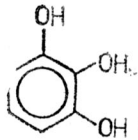


rezorcină (*p.t.* 114°)

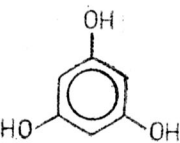


hidrochinonă (*p.t.* 169°)

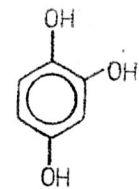
și trifenolii:



pirogalol (*p.t.* 132°)



floroglucină (*p.t.* 218°)



hidroxihidrochinonă (*p.t.* 140°)

Fenolii polihidroxilici se află în plante numai sub formă de eteri. Datorită grupelor hidroxilice se dizolvă ușor în apă. Se oxidează în mediu bazic și, de aceea, unii dintre ei, cum sînt difenolii, se utilizează ca revelatori în fotografie:

Tetrahidroxibenzenul, $C_6H_2(OH)_4$, pentahidroxibenzenul, $C_6H(OH)_5$ și hexahidroxibenzenul, $C_6(OH)_6$, au numai o însemnătate teoretică.

Hexahidroxibenzenul rezultă la trecerea oxidului de carbon peste potasiu încălzit, formîndu-se mai întîi *potasiu-carbonil*, numit și *acetilendiolat de potasiu*:

$$2CO + 2K \longrightarrow KOC \equiv COK$$

care este o pulbere galbenă, explozivă și care, prin polimerizare, trece în sarea de potasiu a hexahidroxibenzenului:

$$3KOC \equiv COK \longrightarrow C_6(OK)_6$$

din care se obține hexahidroxibenzen:

$$C_6(OK)_6 + 6HCl \longrightarrow C_6(OH)_6 + 6KCl$$

ETERI

Eterii sînt de trei feluri: *alifatici*, R—O—R sau R—O—R', *aromatici*, Ar—O—Ar sau Ar—O—Ar' și *micști*, R—O—Ar. *Metiletileterul*, $CH_3—O—C_2H_5$, *difenileterul*, $C_6H_5—O—C_6H_5$ și *metilfenileterul*, $CH_3—O—C_6H_5$ sînt exemple de eteri din categoriile amintite.

Eterii alifatici se obțin prin:

a) tratarea alcoxizilor cu halogenoalcani (A. Williamson, 1850):

$$NaOR + RX \longrightarrow R—O—R + NaX$$

b) încălzirea alcoolilor la o temperatură imediat sub 140° în prezența acidului sulfuric drept catalizator (cataliză omogenă):

$$2R—OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} R—O—R + H_2O$$

Dacă temperatura este peste 140° se formează alchene în locul eterilor.

c) trecerea alcoolilor la 200—300° peste Al_2O_3, TiO_2, ThO_2 sau V_2O_5 (cataliză eterogenă).

Eterii aromatici se obțin prin interacțiunea la 210° a fenoxidului de sodiu uscat cu bromură de fenil, în prezența cuprului pulverulent drept catalizator (F. Ullmann, 1905):

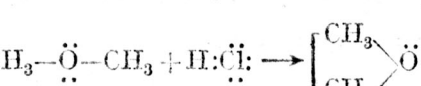
$$NaOAr + ArX \xrightarrow[210°]{(Cu)} Ar—O—Ar + NaX$$

Moleculele eterilor nefiind asociate între ele prin legături de hidrogen, eterii fierb la temperaturi mai joase decît alcoolii respectivi. De exemplu, dimetileterul este un gaz care fierbe la —24° și metanolul la 65°, iar dietileterul este un lichid care fierbe la 35° și etanolul la 78°.

Eterii au miros plăcut caracteristic, sînt parțial miscibili cu apa, deoarece moleculele lor nu se pot uni cu cele ale apei prin legături de hidrogen.

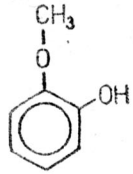
Eterii se autooxidează în aer și mai ales la lumină, dînd peroxizi care explodează chiar în timpul distilării. Pentru înlăturarea peroxizilor eterul care-i conține se spală cu o soluție concentrată de $FeSO_4$ și se păstrează un timp pe NaOH. Autooxidarea se poate evita cu *inhibitori* ca, de exemplu, *benzidina*.

Prin combinare cu acizi tari eterii dau *săruri de oxoniu*. De exemplu, dimetileterul dă cu HCl *clorhidrat de dimetiloxoniu*:

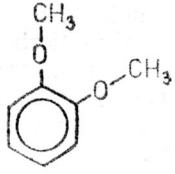


Sărurile de oxoniu se descompun la cald în eterii și acizii respectivi. Dintre eterii alifatici cel mai însemnat este *dietileterul*, $C_2H_5—O—C_2H_5$. Prin anhidrificare cu sodiu metalic se obține *dietileterul absolut* (anhidru). Acest eter se utilizează ca solvent în chimie, în pirotehnie și ca narcotic în medicină.

Cei mai însemnați eteri micști sînt: *metilfenileterul* (anizolul), $CH_3—O—C_6H_5$, *etilfenileterul* (fenetolul), $C_6H_5—O—C_2H_5$, *eterul monometilic al pirocatehinei* (guaiacolul):



și *eterul* său *dimetilic* (veratrolul):



Capitolul 21

ACIZI CARBOXILICI

Acizii organici conțin una sau mai multe grupări *carboxil*, $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ și, de aceea, se numesc și *acizi carboxilici*. Gruparea carboxil este mixtă, fiind alcătuită dintr-un carbonil și un hidroxil (*carbonil* + *hidroxil* = carboxil). Numele unui acid organic se formează prin adăugarea sufixului *oic* la cel al hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon. De exemplu, de la metan provine *acidul metanoic* (formic), H—COOH, de la etan *acidul etanoic* (acetic), CH_3—COOH, ș.a.m.d. În funcție de numărul grupărilor carboxil acizii carboxilici sînt *monocarboxilici* (saturați și nesaturați) și *policarboxilici* (saturați și nesaturați).

21.1. Acizi monocarboxilici. Cei saturați se obțin prin:

a) oxidarea aldehidelor:

$$R-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{[O]} R-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$$

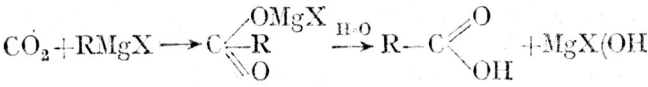
b) prin oxidarea energică a cetonelor:

$$2R-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \begin{cases} \longrightarrow R-CH_2-CH_2-COOH + CO_2 + H_2O \\ \longrightarrow R-CH_2-COOH + HOOC-CH_3 \end{cases}$$

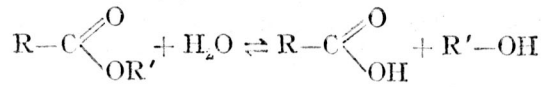
c) saponificarea nitrililor:

$$R-CN + 2H_2O \longrightarrow R-COOH + NH_3$$

d) adiția la dioxid de carbon a compușilor G r i g n a r d:



e) hidroliza esterilor:



Acizii monocarboxilici saturați aciclici se numesc în mod impropriu acizi *grași*. La temperatura obișnuită acești acizi sînt lichizi pînă la acidul *lauric*, $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$, care este primul dintre acizii grași în stare solidă. Solubilitatea în apă a acizilor monocarboxilici saturați se datorește grupării carboxil, care este hidrofilă, spre deosebire de radicalul hidrocarburii, care este hidrofob (fig. 15), fiind maximă la primii trei (formic, acetic și propionic) și micșorîndu-se odată cu creșterea numărului atomilor de carbon din moleculă, pînă la acidul lauric, la care este practic nulă. Acizii formic și acetic au miros înțepător, acizii grași mijlocii (C_4-C_{10}) au miros neplăcut (de transpirație) și cei superiori sînt ino-

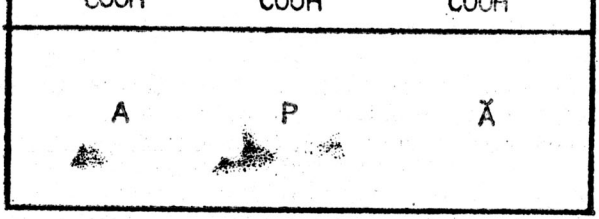


Fig. 15 Orientarea moleculelor acizilor monocarboxilici saturați cu carboxilul spre apă.

dori. În figura 16 este reprezentată așezarea în zigzag în rețeaua cristalină a atomilor de carbon din catena unui acid monocarboxilic saturat. Această așezare a fost constatată pe cale roentgenografică în 1938 de A. Müller și S. H. Piper. Distanța

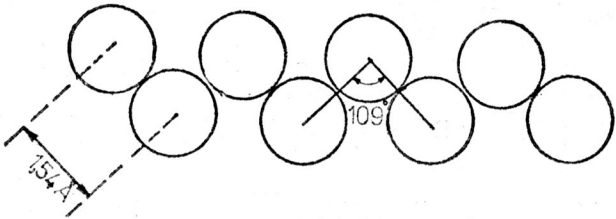


Fig. 16 Așezarea în zigzag a atomilor de carbon din lanțul unui acid monocarboxilic saturat în stare cristalină.

dintre doi atomi de carbon consecutivi este de 1,54 Å și unghiul dintre covalențele atomilor de 109°.

Moleculele acidului stearic cristalizat sînt situate în rețeaua cristalină paralel și cu carboxilii cap la cap (fig. 17). Între carboxili se află legături de hidro-

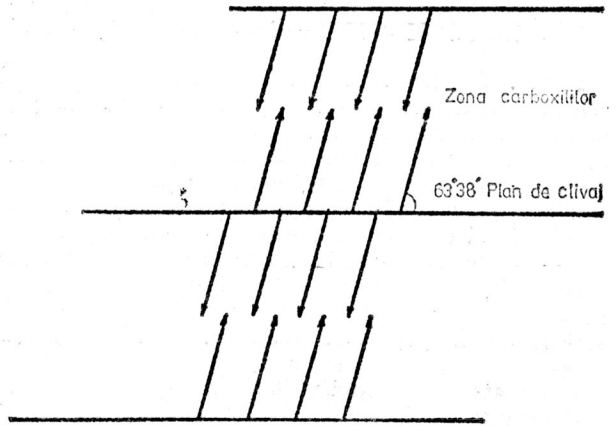


Fig. 17 Așezarea moleculelor de acid stearic în rețeaua cristalină.

gen, iar între metili forțe van der Waals și, de aceea, cristalele acidului stearic clivează în zona metililor. În figura 18 este reprezentată formula structurală a dimerului unui acid monocarboxilic saturat, a cărui dimerizare se datorește legăturilor de hidrogen intermoleculare.

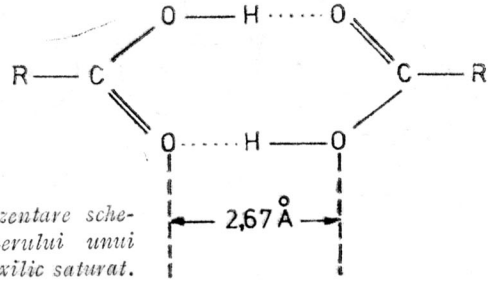


Fig. 18 Reprezentare schematică a dimerului unui acid monocarboxilic saturat.

Acizii carboxilici sînt acizi slabi, puțin disociați electrolitic în soluție apoasă, echilibrul protolitic fiind deplasat mult la stînga:

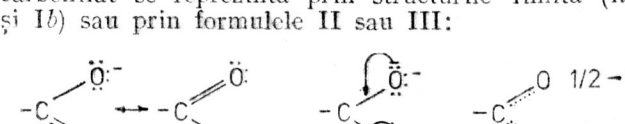
$$R{-}COOH + H_2O \rightleftarrows R{-}COO^- + H_3O^+$$

21.1.1. Constantă de aciditate. Constanta K de echilibru a acestei reacții depinde exclusiv de temperatură și se numește *constantă de aciditate*. În locul ei se utilizează, de regulă, *constanta termodinamică de aciditate*, adică o constantă de aciditate corectată în lumina teoriei lui P. Debye și E. Hückel cu privire la electroliții tari. Potrivit acestei teorii orice ion — indiferent de tăria electrolitului din care provine — tinde să polarizeze în jurul lui în soluție o atmosferă de ioni de semn opus. Această corectare este necesară pentru anihilarea abaterilor constantei K de aciditate de la legea acțiunii maselor, abateri determinate de interacțiunile electrice ale ionilor.

Constanta K de aciditate este folosită, de regulă, sub forma logaritmului ei negativ ($-\lg K = pK$), numit *exponent de aciditate*.

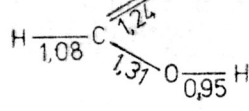
Constantele termodinamice de aciditate la 25° ale acizilor formic, acetic și benzoic au valorile următoare: $K_{H-COOH} = 17{,}7 \cdot 10^5$, $K_{CH_3-COOH} = 1{,}75 \cdot 10^5$ și $K_{C_6H_5-COOH} = 6{,}3 \cdot 10^5$. Trebuie subliniat faptul că acidul formic este mult mai tare decît omologii superiori a căror tărie este în jur de $1{,}3 \cdot 10^5$, iar acidul benzoic și ceilalți acizi aromatici sînt mai tari decît cei alifatici.

21.1.2. Rezonanța ionului carboxilat. Repartizarea uniformă a electronilor și a sarcinii electrice în ionul carboxilat se reprezintă prin structurile limită (*Ia* și *Ib*) sau prin formulele II sau III:



Ia *Ib* II III

Distanțele dintre atomii de oxigen și atomul de carbon, măsurate cu ajutorul difracției razelor X în cristale de formiat de sodiu, sînt egale cu 1,27 Å, fiind cuprinse între lungimea unei legături simple C—O (1,47 Å) și cea a unei legături duble C=O (1,21 Å). Prin măsurători efectuate cu ajutorul metodei microundelor, mai exactă decît cea precedentă, s-au stabilit următoarele valori (în Å) ale distanțelor interatomice în molecule de H—COOH neasociate (R. G. Lerner, 1957):



Reprezentanții mai însemnați ai acizilor monocarboxilici saturați sînt: acizii *formic, acetic, lutirici, capronic, caprilic, caprinic, lauric, palmitic, stearic, pelargonic.*

Acidul formic, H—COOH, rezultă prin acțiunea acidului sulfuric asupra formiatului de sodiu, obținut,

la rîndul lui, din oxid de carbon și hidroxid de sodiu la 200° și 15 *atm* (M. Berthelot, 1855):

$$CO + NaOH \longrightarrow H{-}COONa$$

Acest acid este un lichid incolor, cu miros înțepător, utilizat în tăbăcărie la decalcifierea pieilor și în industria textilă.

Acidul acetic, $CH_3{-}COOH$. Prin oxidarea enzimatică a etanolului în prezența unor microorganisme din genul *Bacterium acidi* rezultă așa-zisul *oțet de vin*:

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{O_2} CH_3{-}COOH + H_2O$$

și prin distilarea uscată a lemnului *oțetul de lemn*. Acest acid poate fi obținut și prin oxidarea etanalului:

$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{[O]} CH_3{-}COOH$$

Acidul acetic anhidru se numește *acid acetic glacial*, deoarece cristalizează la 16,5°. Se utilizează ca solvent, în farmacie și în industria alimentară. Acetații cei mai însemnați sînt: *triacetatul de aluminiu*, $(CH_3{-}COO)_3Al \cdot H_2O$, hidrolizabil, *hidroxidiacetatul de aluminiu*, $(CH_3{-}COO)_2AlOH$, solubil în apă și *dihidroxiacetatul de aluminiu* $(CH_3{-}COO)Al(OH)_2$, insolubil în apă. Acești acetați se utilizează în vopsitorie ca mordanți și în industria textilă la hidrofugarea fibrelor.

Acidul n-butiric, $CH_3{-}(CH_2)_2{-}COOH$, se află în untul de vacă. Acizii *caproinic* (C_6), *caprilic* (C_8), *caprinic* (C_{10}) există în untul de vacă, de capră, respectiv nucă de cocos, *lauric* (C_{12}) în fructele de dafin *(Laurus nobilis)*, *palmitic* (C_{16}) și *stearic* (C_{18}) în grăsimi.

Acidul pelargonic, $CH_3{-}(CH_2)_7{-}COOH$, din uleiul de mușcată *(Pelargonium roseum)* este cel mai însemnat dintre acizii cu catenă normală și cu număr impar de atomi de carbon. Dintre acizii cu catenă ramificată cei mai însemnați sînt: acizii *izobutiric*, $(CH_3)_2CH{-}COOH$, din rădăcina de *Arnica montana* și *izovalerianic*, $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}COOH$, din rădăcinile

de odolean *(Valeriana officinalis)* și de anghelică *(Angelica arhangelica)*, care este utilizat în tulburări cardiace.

Acidul benzoic, C_6H_5—COOH, este un acid monocarboxilic aromatic, în stare solidă, utilizat în dermatologie, iar sarea sa de sodiu în medicină și la conservarea unor alimente.

Din categoria acizilor monocarboxilici, nesaturați, fac parte:

Acidul acrilic (propenoic), $CH_2 = CH$—COOH, lichid, *acizii crotonici* (cis-trans):

$$\begin{array}{cc} CH_3-CH & CH_3-CH \\ \| \quad \text{și} & \| \\ HOOC-CH & HC-COOH \\ \text{cis} & \text{trans} \\ \text{(lichid)} & \text{(solid)} \end{array}$$

Acidul metacrilic (metilacrilic), $CH_3-CH=CH-COOH$.

Sticla plexi, incasabilă, este polimerul macromolecular și filiform al esterului său metilic:

$$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\right)_n$$

Acidul 9-octodecenoic, $C_{17}H_{33}$—COOH, are doi izomeri geometrici (cis-trans): *acidul oleic* (forma cis):

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ HOOC-(CH_2)_7-CH \end{array}$$

și *acidul elaidic* (forma trans):

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad HC-(CH_2)_7-COOH \end{array}$$

21.2. Acizi policarboxilici. Acizii *oxalic* (etandioic), *malonic* (propandioic) și *succinic* (butandioic) sînt primii din seria acizilor dicarboxilici saturați și aci-

zii *maleic* și *fumaric* sînt principalii acizi dicarboxilici nesaturați.

Acidul oxalic, $HOOC-COOH \cdot 2H_2O$, se află în stare liberă în *Aspergillus niger* și ca oxalat acid de potasiu în *Rumex acetosa* (măcriș) și *Oxalis acetosella* (măcrișul iepurelui). În *litiaza* (calculoza) *renală* oxalații exogeni se sedimentează în rinichi sub formă de calculi renali. Adesea acești calculi pot fi eliminați prin solubilizare cu ajutorul apelor minerale indicate (Olănești, Căciulata etc.), al unor medicamente (nefrolit, cistenal sau rowatinex etc.) sau în ultimă instanță pe cale chirurgicală.

Acidul malonic, $HOOC-CH_2-COOH$, rezultă prin hidroliza *acidului cianacetic:*

$$CN-CH_2-COOH + 2H_2O \rightleftarrows COOH-CH_2-COOH + NH_3$$

și *malonatul de etil*, $C_2H_5OOC-CH_2-COOC_2H_5$, servește la efectuarea sintezei ciclopropanului și ciclobutanului prin metoda W.H. Perkin junior.

Acidul succinic, $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, se află în *chihlimbar* (succinum) și în organismul animal, participînd la metabolism împreună cu acidul citric.

Dintre acizii alifatici, tricarboxilici, cel mai cunoscut este *acidul tricarbalilic* rezultat din *tribrompropan:*

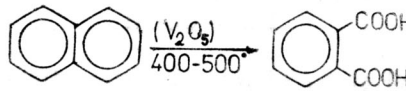
$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \xrightarrow[-3AgBr]{3AgCN} CH_2-CH-CH_2 \xrightarrow[-3NH_3]{6H_2O} \\ \quad Br \quad Br \quad Br \qquad\qquad CN \quad CN \quad CN \\ \longrightarrow CH_2-CH-CH_2 \\ \quad COOH \quad COOH \quad COOH \end{array}$$

Derivatul monohidroxilic al acidului tricarbalilic este *acidul citric:*

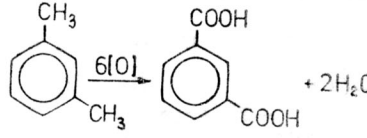
$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_2-C-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ COOH\ COOH\ COOH \end{array}$$

Din categoria acizilor di- și policarboxilici aromatici cei mai cunoscuți sînt: acizii *ftalic*, *izoftalic*, *tereftalic* și *melitic*.

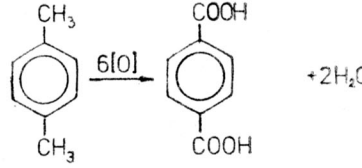
Acidul ftalic rezultă prin oxidarea naftalinei la 400—450° în prezența V_2O_5:



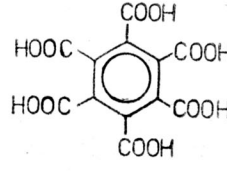
acidul izoftalic prin oxidarea metaxilenului:



și *acidul tereftalic* prin oxidarea paraxilenului în fază lichidă în prezența *naftenatului de cobalt:*

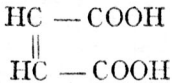


Acidul melitic (benzenhexacarboxilic), obținut prin oxidarea grafitului sau a cărbunelui activat, are formula structurală:

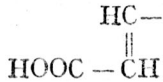


Formarea acestui acid hexacarboxilic dovedește existența ciclurilor benzenice în rețeaua grafitului.

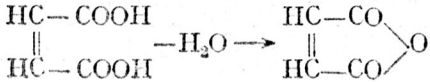
Din grupul acizilor dicarboxilici *nesaturați* fac parte: *acidul maleic:*



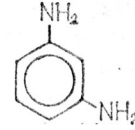
(forma cis) și *acidul fumaric* (forma trans):



Forma cis trece la 160° în *anhidridă maleică*:



metafenilendiamina:



și *parafenilendiamina:*

24.1. Obținerea aminelor.

Aminele se obțin prin:

a) metoda A. W. Hofmann:

$$RX + NH_3 \longrightarrow R - NH_2 + HX$$

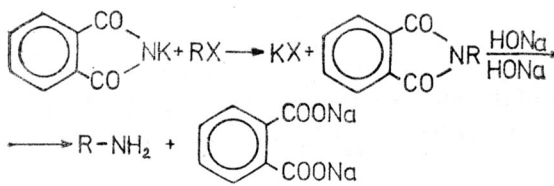
$$R - NH_2 + RX \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH + HX$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH + RX \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N + HX$$

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N + RX \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right]^{+} X^{-}$$

rezultînd un amestec de amine, în care predomină $R - NH_2$ cînd NH_3 este în exces sau R_3N cînd RX este în exces.

b) metoda cu *ftalimidă:*



c) reducerea nitrililor:

$$R{-}CN + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{array} + 4H_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \end{array}$$

$$CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2{-}CN \\ \diagdown CH_2{-}CN\end{array} + 4H_2 \longrightarrow CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}NH_2\end{array}$$

24.2. Proprietăți. Aminele inferioare sînt gaze cu miros analog amoniacului, cele mijlocii sînt lichide, cele superioare solide și începînd cu cele mijlocii au un miros neplăcut de pește alterat.

În soluție apoasă aminele formează, ca și amoniacul, hidroxizi complet ionizați:

$$R_3N + H_2O \rightleftharpoons R_3NH^+ + OH^-$$

constanta K de echilibru a reacției de mai sus:

$$K = \frac{[R_3NH^+]\,[OH^-]}{[R_3N]}$$

numindu-se *constantă de bazicitate*. Aminele alifatice sînt baze mai tari decît cele aromatice. Bazicitatea slabă a aminelor în soluție apoasă se datorește faptului că majoritatea moleculelor aminei se află în stare liberă.

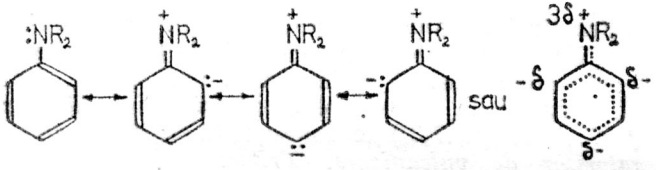
Bazele de amoniu cuaternar, ca, de exemplu, *hidroxidul de tetrametilamoniu*, $[(CH_3)_4N]OH$, sînt tot atît de tari ca NaOH și KOH. Fiind complet ionizate, acestor baze li se poate aplica numai teoria lui P. Debye și E. Hückel, referitoare la electroliți tari și nu legea acțiunii maselor. *Hidroxizii de tetraalchilamoniu* se prezintă sub formă de cristale incolore, higroscopice și foarte solubile în apă. În jur de 100° se descompun. De exemplu, hidroxidul de tetrametilamoniu dă $(CH_3)_3N$ și CH_3OH:

$$[(CH_3)_4N]\ OH \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH$$

În timp ce aminele alifatice albăstresc turnesolul, cele aromatice au un caracter bazic mai slab și nu albăstresc acest indicator. *Difenilamina*, $(C_6H_5)_2NH$, este o bază mai slabă decît anilina, iar *trifenilamina*, $(C_6H_5)_3N$, este lipsită total de caracter bazic.

Prin urmare, bazicitatea aminelor crește odată cu numărul radicalilor alifatici din moleculele acestora și scade pe măsură ce crește numărul radicalilor aromatici.

În raport cu bazicitatea amoniacului cea a aminelor aromatice se datorește unui efect de conjugare p-π al electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai ciclului benzenic:



Aminele primare sau cele secundare, prin încălzire cu acizi organici, dau *derivați acilați* (care conțin gruparea *acil*, RCO-). De exemplu, anilina dă cu acidul acetic *acetanilină* (acetanilidă):

$$C_6H_5-NH_2+HOOC-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3+$$
$$+H_2O$$

Mai ușor decît acizii organici reacționează însă cu aminele clorurile acide, R—COCl și anhidridele acide, R—CO—O—CO—R. De exemplu, clorura de acetil, CH_3-COCl și anhidrida acetică, $(CH_3-CO)_2O$, reacționînd cu anilina, dau acetanilidă:

$$C_6H_5-NH_2+Cl-CO-CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3+HCl$$

$$C_6H_5-NH_2+CH_3-CO-O-CO-CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3+HOOC-CH_3$$

Aminele alifatice primare reacționează cu acidul azotos, dînd alcoolii respectivi:

$$R{-}NH_2 + O = N{-}OH \longrightarrow R{-}OH + N_2 + H_2O$$

Aminele aromatice primare dau cu acidul azotos în mediu de acid clorhidric *săruri de diazoniu:*

$$C_6H_5{-}NH_2 + O = N{-}OH + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + H_2O$$

izolabile. Prin hidroliza acestor săruri se obțin *fenoli* și *azot molecular (diazotare):*

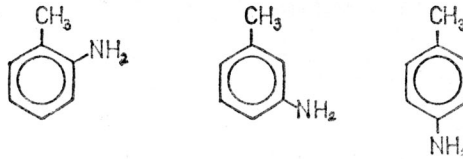
$$[C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+Cl^- \xrightarrow{HOH} C_6H_5OH + HCl + N_2$$

Principalele amine alifatice sînt: *metilamina*, CH_3NH_2, gaz analog amoniacului, de care se deosebește prin faptul că arde și este mai bazică decît el. Servește la sinteza *adrenalinei*. *Dimetilamina*, $(CH_3)_2NH$, (*p.f.*7,3°) se folosește la obținerea *acceleratorilor de vulcanizare*. *Trimetilamina*, $(CH_3)N$, se află în deșeurile de pește, determinînd mirosul lor neplăcut. *Dietilamina*, $(C_2H_5)_2NH$, se utilizează la obținerea *novocainei*. Dintre aminele aromatice cele mai importante sînt *anilina*, *toluidinele*, *naftilaminele* și *fenilendiaminele*.

Anilina, $C_6H_5{-}NH_2$, obținută inițial prin distilarea uscată a *indigoului* (*anil* în limba portugheză) de O. Unverdorben în 1826. Descoperită de F. Runge (1834) în gudroanele cărbunilor de pămînt, a fost sintetizată de N. N. Zinin (1842) prin reducerea $C_6H_5{-}NO_2$ cu sulfură de amoniu.

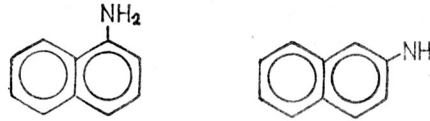
Anilina este lichidă (*p. f.* 184°) și incoloră imediat după distilare, devenind galbenă și apoi brună în contact cu aerul. Se utilizează la fabricarea unor coloranți, medicamente etc. Vaporii de anilină au acțiune toxică asupra plămînilor. Acetanilida este *antipiretică* și, de aceea, se numește și *antifebrină*, dar nu poate fi utilizată ca medicament, deoarece este toxică.

Orto-meta- și *paratoluidina* sînt aminele toluenului:



și sînt materii prime pentru coloranți.

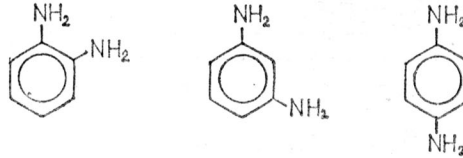
α — și β — *naftilamina* sînt aminele naftalinei:



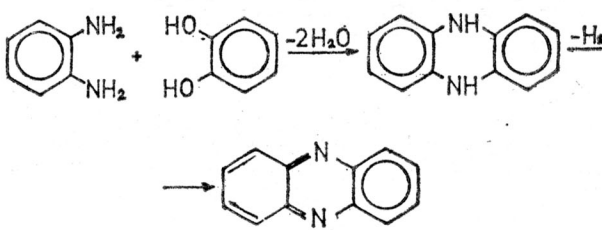
și sînt de asemenea materii prime pentru coloranți.

Dintre diaminele aromatice cele mai importante sînt:

Orto—meta — și *parafenilendiamina:*



sînt cristalizate, incolore, solubile în apă și fiind bazice, dau săruri cu acizii. Prin acțiunea ortofenilendiaminei asupra ortodifenolului se obține inițial *dihidrofenazină* care, prin dehidrogenare, trece în *fenazină (p.t. 171°):*



Capitolul 25

AMIDE ȘI NITRILI

25. 1. Amide. Conțin gruparea amidică, $-CONH_2$, fiind *alifatice*, $R-CONH_2$, respectiv *aromatice*, $Ar-CONH_2$. Cele mai simple amide alifatice sînt *formamida*, $H-CONH_2$ și *acetamida*, CH_3-CONH_2, iar *benzamida*, $C_6H_5-CONH_2$, este cea mai simplă dintre amidele aromatice.

Amidele alifatice sau aromatice pot fi *primare*, $R(Ar)-CONH_2$, *secundare* (imide), $\begin{matrix} R(Ar)-CO \\ R(Ar)-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$ și *terțiare*, $\begin{matrix} R(Ar)-CO \\ R(Ar)-CO \\ R(Ar)-CO \end{matrix}\!\!>\!N$.

Amidele rezultă prin *acilarea* amoniacului, formîndu-se prin acțiunea clorurilor acide și a anhidridelor acide asupra acestui gaz, după cum s-a amintit în alt loc. Amidele se mai obțin prin acțiunea esterilor asupra amoniacului:

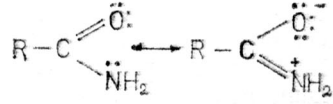
$$R-COOR' + NH_3 \rightleftharpoons R-CO-NH_2 + R'-OH$$

Dacă în reacțiile amintite mai sus în locul amoniacului se utilizează amine primare respectiv secundare, rezultă amide *mono*-sau *disubstituite la azot:* $R-CO-NHR$, respectiv $R-CO-NR_2$.

Amidele fierb la temperaturi ridicate, deoarece între grupările N—H și C—O din două molecule de amidă vecine există legături de hidrogen. La diverse amide distanța dintre atomii de azot și oxigen, uniți prin legături de hidrogen (N—H....O), este de 2,70—2,90 Å. Numeroase legături de hidrogen se află, de asemenea, între macromoleculele liniare, paralele, ale fibrelor poliamidice sintetice, constituind cauza esențială a marei lor rezistențe la solicitările mecanice exterioare.

Dacă atomii de hidrogen din gruparea amidică sînt substituiți prin radicali metil, numărul legăturilor de hidrogen scade și, de aceea, amidele mono- și disubstituite la azot fierb la temperaturi mai joase decît amidele nesubstituite. De exemplu, în timp ce acetamida, $CH_3—CO—NH_2$, fierbe la 233°, N-metil-acetamida, $CH_3—CO—NHCH_3$ și N-dimetil-acetamida, $CH_3—CO—N(CH_3)_2$, au punctele de fierbere 206° și respectiv 166°.

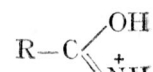
Structura grupării amidice. Proprietățile amidelor sînt determinate de conjugarea $p—\pi$ a acestei grupări, numită și conjugare *amidică*, oglindită în următoarele structuri limită:



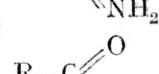
Ia *Ib*

În amidele N-substituite, R-CO-NH-R' (peptide) distanța C—N este de 1,32 Å (R. B. Corey, 1950), în timp ce în moleculele neconjugate este de 1,47 Å. Prin urmare, la amide legătura C—N are caracter de legătură dublă (ca în structura limită *Ib*). Cu ajutorul spectrelor RMN (rezonanță magnetică nucleară) H. S. Gutowski a constatat în 1956 că în amidele lichide majoritatea moleculelor sînt plane.

Lipsa de reactivitate a grupării $\rangle CO$ din amide se datorește conjugării amidice (deplasării electronilor de la azot la $\rangle CO$). De aceea amidele sînt baze foarte slabe. De exemplu, acetamida are o constantă de bazicitate foarte mică ($K \approx 10^{-14}$). Tot prin RMN s-a dovedit că protonul în sărurile amidelor este legat de atomul de oxigen:



și nu de atomul de azot:



Amidele dau prin:

hidroliză cu acizi sau cu baze acizi carboxilici:

$$R{-}CONH_2 + H_2O \rightleftharpoons R{-}COOH + NH_3$$

deshidratare cu PCl_5 sau cu P_4O_{10} nitrili:

$$R{-}CONH_2 - H_2O \longrightarrow R{-}CN$$

hidrogenare energică la 20 *atm*, în prezența unor catalizatori (cupru — trioxid dicromic), amine:

$$R{-}CONH_2 + 2H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O$$

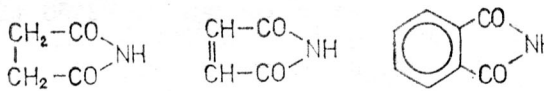
Degradarea amidelor (A. W. von Hofmann, 1881). Amidele primare trec în amine primare cu un atom de carbon mai puțin în moleculă, în prezența NaClO sau a NaBrO în soluția apoasă a unui hidroxid alcalin. De exemplu, acetamida trece în metilamină:

$$CH_3{-}CONH_2 \longrightarrow CH_3{-}NH_2$$

și benzamida în anilină:

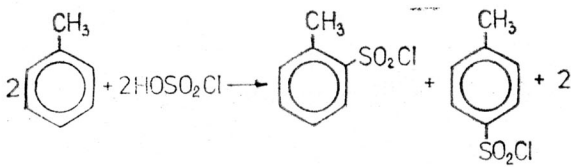
$$C_6H_5{-}CONH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}NH_2$$

Dintre imidele ciclice cele mai cunoscute sînt: *succinimida*, *maleinimida* și *ftalimida*:

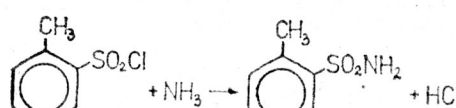


Imidele sînt mai acide decît amidele primare, dînd săruri cu KOH în soluție etanolică (de exemplu, ftalimida de potasiu).

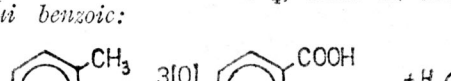
Zaharina este *imida acidului ortosulfobenzoic*. Se prepară de la toluen prin tratare cu clorura acidului sulfonic:



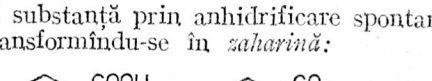
Ortotoluensulfoclorura dă cu amoniacul *ortotoluensulfonamidă:*



care, prin oxidare cu $KMnO_4$, trece în *sulfonamida acidului benzoic:*



Această substanță prin anhidrificare spontană pierde apa, transformîndu-se în *zaharină:*



Soluția apoasă a zaharinei este de 500 ori mai dulce decît zahărul. Sarea de sodiu a zaharinei,

$$C_7H_4O_3NSNa.3H_2O,$$

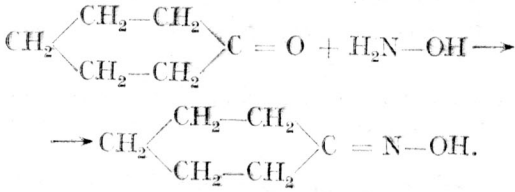
este mai solubilă în apă decît zaharina și se folosește în alimentația celor bolnavi de diabet zaharat, deoarece nu este toxică și nu are valoare alimentară, eliminîndu-se din organism ca atare.

Fibre (rășini) *poliamidice. Nylonul* rezultă prin condensarea acidului *adipic* $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ cu 1,6-*diaminohexan*, $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$, la 220° într-o atmosferă inertă (W. A. Carothers, 1932):

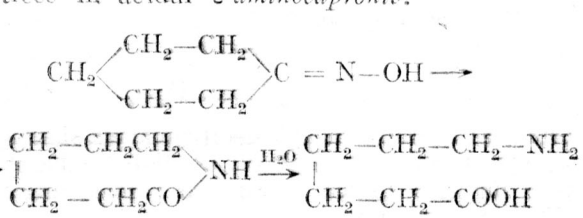
$$nHOOC-(CH_2)_4-COOH + nNH_2-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-)_n + nH_2O$$

Pe cale roentgenografică s-a constatat că macromoleculele de nylon sînt unite între ele prin legături de hidrogen transversale N—H...O. Din fibre de nylon se confecționează pelicule, pînzeturi, stofe etc.

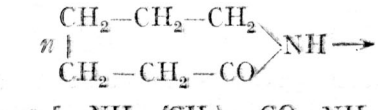
Relonul (capronul sau perlonul *L*) este tot o rășină poliamidică, obținută din *ciclohexanonă* care este transformată inițial în *oximă:*



Aceasta din urmă printr-o *transpoziție intramoleculară de tip* E. Beckmann (1886) trece în *caprolactamă* cu ajutorul anhidridei acetice sau a clorurii de acetil. Această transpoziție se poate face și cu PCl_5 în soluție de eter etilic răcită, cu $AlCl_3$ sau cu BF_3 în benzen sau cu acid sulfuric. Prin lărgirea ciclului rezultă o *amidă ciclică*, numită *caprolactamă*, care prin hidroliză trece în acidul *ε-aminocapronic:*



Caprolactama prin încălzire în prezența unor catalizatori ca CH_3OH, $CH_3—COOH$ (donori de protoni) se polimerizează, dînd polimerul cunoscut sub numele de relon:



Topitura este filată ca și în cazul fibrelor nylon.

25.2. Nitrili. Conțin gruparea cian, —CN, sînt *alifatici*, R—CN, respectiv *aromatici*, Ar—CN și se obțin prin deshidratarea amidelor:

$$R(Ar)—CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_4O_{10}} R(Ar)—CN$$

Nitrilii inferiori și mijlocii sînt lichizi, iar cei superiori sînt solizi. Toxicitatea nitrililor este dintre cele mai mari. Primul nitril alifatic este *nitrilul formic* (acidul cianhidric), H—CN. Acesta se află în natură atît în stare liberă în unele plante cît și sub formă de compuși ca glicozidul numit *amigdalină* în altele (piersic, cais, prun etc.) Acidul cianhidric se prezintă în două forme structurale: *nitrilică* (H—C≡N:) și *izonitrilică* ($H—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}:$), iar structura ionului *cianură* este:

$$(:C\equiv N:)^-$$

Prin intermediul spectrului C.V. Raman s-a constatat că în cazul acidului cianhidric se manifestă o frecvență mică (2062 cm^{-1}), corespunzătoare formei sale izonitrilice și altă frecvență mai mare (2094 cm^{-1}) pentru forma nitrilică.

Moleculele acidului cianhidric sînt liniare ca și cele ale acetilenei datorită hibridizării sp^1 a atomului de carbon, însă din cauza efectului inductiv atrăgător de electroni al atomului de azot, acest nitril are un caracter acid mai puternic decît acetilena. Pe cale roentgenografică s-a constatat că acidul cianhidric cristalizat este format din lanțuri moleculare, liniare:

$$....H—C\equiv N....H—C\equiv N....H—C\equiv N....$$

ceea ce explică valoarea foarte mare a constantei sale dielectrice (ε = 120 la 17° și 205 la —13°). Acest fapt se datorește legăturilor de hidrogen intermoleculare și nu momentului său de dipol electric (μ_{HCN} = = 2,8 *D*).

Nitrilul formic fiind un acid slab, sărurile sale numite *cianuri* (NaCN, KCN etc.) sînt carbonatate cu

timpul de dioxidul de carbon atmosferic, dacă borcanele în care sînt păstrate nu sînt ermetic închise.

Acidul cianhidric blochează atît centrul respirator din bulbul rahidian, fapt ce determină paralizia mușchilor respiratori, cît și procesele de oxido-reducere celulară. Pătruns în căile respiratorii sau prin piele produce intoxicații acute, în majoritatea cazurilor mortale. De aceea este folosit ca insecticid, atacînd chiar și ouăle insectelor.

Omologii superiori ai nitrilului formic sînt: *acetonitrilul* (nitrilul acidului acetic), $CH_3 - CN$, *propionitrilul* (nitrilul acidului propionic), $CH_3 - CH_2 - CN$ ș.a.m.d.

Cel mai simplu dintre nitrilii aromatici este *benzonitrilul* (nitrilul acidului benzoic), $C_6H_5 - CN$.

Acrilonitrilul, nitrilul acidului acrilic sau *cianura de vinil*, $CH_2 = CH - CN$, este un lichid (*p. f.* 78°), rezultat prin deshidratarea *cianetanolului*:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CH - CN$$

sau prin adiția acidului cianhidric la acetilenă în prezența clorurii de cupru (I) și a clorurii de amoniu în soluție apoasă drept catalizatori:

$$CH \equiv CH + H - C \equiv N \longrightarrow CH_2 = CH - CN$$

Nitrilul acrilic prin polimerizare dă produsul macromolecular, numit *poliacrilonitril, melană* sau *orlon*:

$$n\ CH_2 = CH - CN \longrightarrow (-CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} -)_n$$

a cărui masă moleculară este de 35 000 — 50 000 unități carbon. Prin filarea melanei topite se obțin fibre (Uzina din Săvinești).

Nitrilul acrilic se copolimerizează cu butadiena, dînd *cauciucul nitril*, numit și cauciuc *Buna N* sau cauciuc S K N.

Dintre dinitrili cel mai simplu este *nitrilul acidului oxalic*. De aceea se mai numește etandinitril, cian sau cianogen și are formula $(CN)_2$. Este un gaz la temperatura obișnuită, toxic, cu miros puternic de migdale amare și arde cu flacără roșie. *Paracianul*, $(CN)_n$, este un *polimer* al cianului în care valoarea lui *n* este încă necunoscută.

Asemănător halogenilor cianul dă cu hidroxidul de sodiu un amestec de cianură și cianat de sodiu:

$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O$$

Alți dinitrili însemnați sînt: *butandinitrilul*, $CN-(CH_2)_2-CN$ și *pentandinitrilul*, $CN-(CH_2)_3-CN$.

Izonitrilii (carbilaminele) sînt izomeri ai nitrililor. Conțin gruparea $-N=C$, în care carbonul este divalent. Un exemplu de izonitril este *etilizonitrilul*, $C_2H_5-N=C$. Izonitrilii rezultă în reacția aminelor alifatice primare cu cloroformul în prezența hidroxidului de potasiu:

$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow R-N=C + 3KCl + 3H_2O$$

Capitolul 26

FUNCȚIUNI MIXTE

26.1. Hidroxiacizi. Hidroxiacizii în care hidroxilii sînt legați de o catenă alifatică sau de catena laterală a unui ciclu aromatic, se numesc *acizi-alcooli*, iar cei în care hidroxilii sînt grefați în ciclul aromatic se numesc *acizi-fenoli*.

Poziția hidroxilului față de carboxil se notează prin literele α, β, γ, δ etc.

26.1.1. Acizi-alcooli. Primul reprezentant al grupului este acidul *glicolic* (hidroxiacetic), $HOH_2C-COOH$, obținut prin hidroliza *acidului monocloracetic*:

$$CH_2Cl-COOH + H_2O \rightleftharpoons HOH_2C-COOH + HCl$$

Acidul lactic (α-hidroxipropionic),

$$CH_3-C^*HOH-COOH,$$

se obține prin adiția acidului cianhidric la etanal și prin hidroliza cianhidrolului format:

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + H-CN \rightleftharpoons CH_3-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow[HOH]{HOH}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C^*}}-COOH + NH_3$$

Acidul ($\pm$) lactic, numit și acid lactic *racemic* (de fermentație), se formează prin fermentația glucozei sub influența enzimelor produse de bacteriile de acid lactic ca, de exemplu, *Bacillus lactis acidi* și *Bacillus delbrücki*:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CHOH-COOH$$

Acest acid se află în laptele acru, zeamă de varză acră, murături etc., în timp ce acidul *L* (+) lactic[1] există în zeamă de carne, iar acidul *D* (−) lactic se obține cu *Bacillus acidi levolactici*.

Acidul ricinoleic,

$$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH,$$

se obține prin saponificarea *uleiului de ricin*.

Acidul mandelic (hidroxifenilacetic),

$$C_6H_5-C^*HOH-COOH,$$

se află în glicozidul numit amigdalină din sîmburii de migdale amare, caise etc. Acest glicozid este un compus al dizaharidului numit *gențiobioză* cu cianhidrolul acidului (−) mandelic.

În categoria acizilor *polihidroxi-monocarboxilici* intră acidul *gliceric*, $HOH_2C-C^*HOH-COOH$ și acizii *aldonici*, $HOH_2C-(C^*HOH)_4-COOH$.

Acizii *malic* (monohidroxisuccinic)

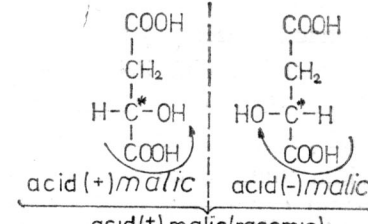
$$HOOC-C^*HOH-CH_2-COOH$$

și *tartric* (dihidroxisuccinic),

$$HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH,$$

sînt cei mai cunoscuți dintre hidroxiacizii *dicarboxilici* și acidul *citric* (hidroxitricarbalilic), cel mai cunoscut dintre hidroxiacizii *tricarboxilici*.

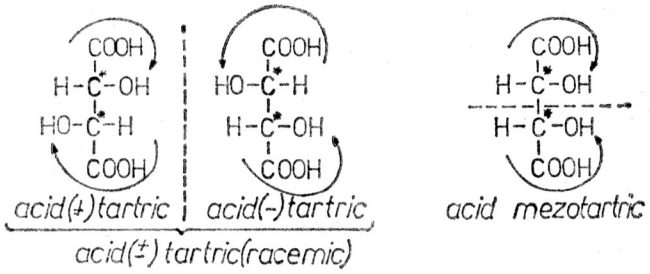
Acidul *malic*:



[1] Prefixele *D* și *L* arată seriile sterice respective, iar semnele (+) și (−) cele două sensuri de rotație a planului luminii polarizate.

avînd un atom de carbon asimetric în moleculă, are trei stereoizomeri: acizii (+) malic și (—) malic care sînt antipozi optici și acidul (±) malic (racemic), optic inactiv prin compensație *intermoleculară*.

Acidul tartric:



avînd în moleculă doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică, are patru stereoizomeri: acizii (+) tartric și (—) tartric care sînt antipozi optici, acidul (±) tartric (racemic), optic inactiv prin compensație intermoleculară și acidul mezotartric, optic inactiv prin compensație *intramoleculară*, deoarece are simetrie moleculară.

În figura 21 sînt reprezentate structurile *tetraedrice* ale acizilor tartrici. Acizii (+) tartric și (±) tartric se află în butoaiele cu vin. Primul se prezintă ca *tartrat acid de potasiu* (tartru, tirighie sau piatră de vin) care, fiind practic insolubil în apă, se depune odată cu drojdia vinului, iar acidul (—) tartric se obține din acidul (±) tartric prin diferite procedee.

Cei mai cunoscuți dintre tartrați sînt: *tartratul de potasiu* și *sodiu* (sarea S e i g n e t t e), $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, utilizată la facerea reactivului F e h l i n g II

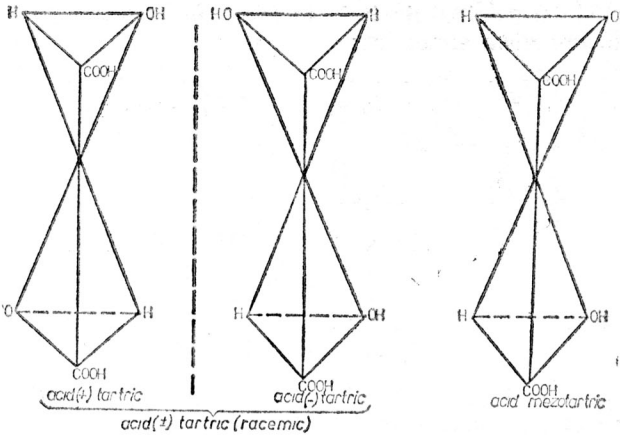
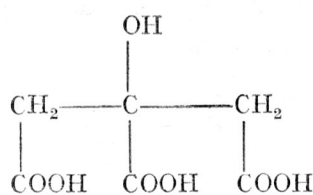


Fig. 21 Structurile tetraedrice ale acizilor tartrici.

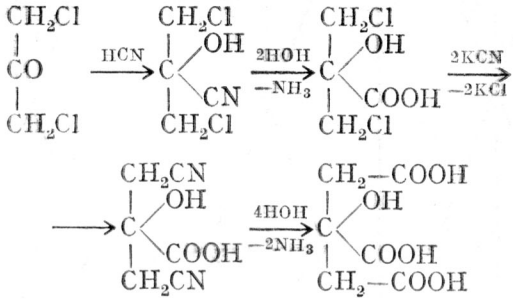
și *tartratul de potasiu și antimonil* (emetic), $[C_4H_2O_6Sb(H_2O)]\ K \cdot 1/2\ H_2O$, folosit ca vomitiv în medicină.

Acidul citric:



se află în zeamă de lămîie pînă la 10%, în coacăze, zmeură etc. În industrie se obține pe cale fermentativă cu tulpini de *Citromyces* sau mucegaiuri din speciile *Penicillium* și *Aspergillus* pe substrat de melasă, zaharoză sau zaharoză invertită.

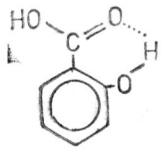
Sinteza acidului citric se face, pornindu-se de la *dicloracetona* simetrică:



Cei mai cunoscuți citrați sînt: *citratul trisodic* și *citratul tripotasic*, folosiți în urologie și *citratul de magneziu* (limonada lui R o g é), utilizat ca purgativ în medicină. *Citratul de calciu* este important, deoarece solubilitatea sa în apă scade odată cu creșterea temperaturii și invers.

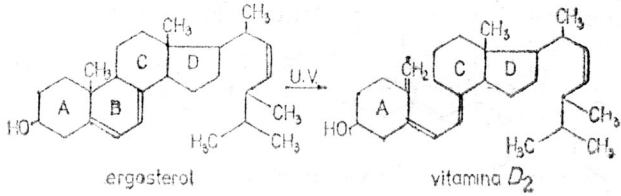
26.1.2. Acizi-fenoli. Cei mai însemnați acizi-fenoli sînt acizii *orto-meta-* și *para-hidroxibenzoic*, *galic* și *meta-galoilgalic* (digalic).

Acidul orto-hidroxibenzoic (salicilic) (*p.t.* 157°) prezintă un *ciclu chelatic*, format de legătura de hidrogen *intramoleculară* (chelatică) dintre hidrogenul hidroxilic și oxigenul carbonilic al carboxilului:



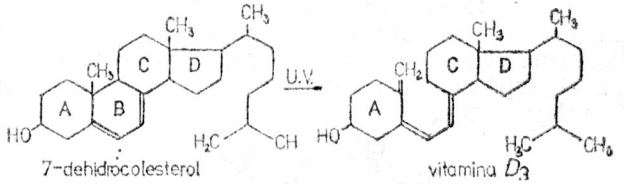
Acest acid aflat în florile de *Matricaria chamomilla* (mușețel), *Spirea ulmaria* (crețușcă) etc. și sub formă de *salicilat de metil* în unele uleiuri eterice (tuberoze, cuișoare etc.), se utilizează ca bactericid în dermatologie și la conservarea unor alimente. Salicilatul de metil este folosit ca antireumatic, *acidul acetilsalicilic*

stare cristalizată, care a fost denumită vitamina D_2 sau *ergocalciferol*:



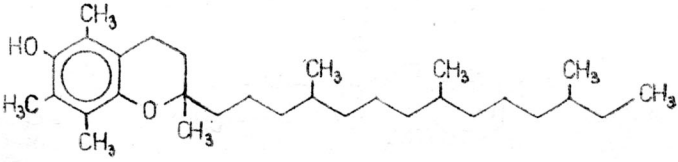
ergosterol vitamina D_2

În piele se află *provitamină* D_3 (7-dehidrocolesterol), care iradiată cu raze ultraviolete, se transformă în *vitamină* D_3 (colecalciferol):

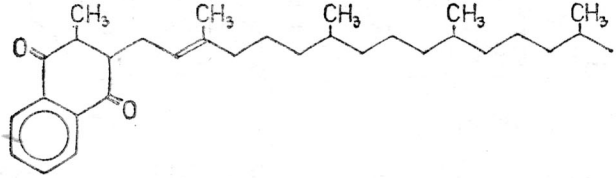


7-dehidrocolesterol vitamina D_3

Vitamina E sau *tocoferolul* (de la grecescul *tokos*, naștere și lat. *ferre*, a provoca) a fost descoperită în uleiul din embrionul de grîu. În lipsa ei țesutul muscular degenerează, deoarece se produc tulburări în metabolismul creatininei și al glucidelor. Asigurînd funcționalitatea aparatului genital se mai numește și *vitamina antisterilității*. Există opt vitamine *E* (lichide incolore), dintre care patru au o catenă saturată care derivă de la *fitol* (α—, β—, γ—, δ -*tocoferoli*) și patru au o catenă cu trei duble legături (α—, β—, γ—, δ— *tocotrienoli*). De exemplu, α-tocoferolul are formula structurală:

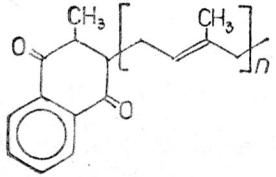


Vitamina K_1 (filochinona), existentă în plante verzi, a fost sintetizată prin condensarea 2 *-metil-naftohidrochinonei* cu fitol în prezența acidului oxalic, avînd formula:



Vitamina K_1 (ulei galben, fotosensibil) este produsă în organismul animal de flora intestinală și în lipsa ei se produc tulburări în coagularea sîngelui.

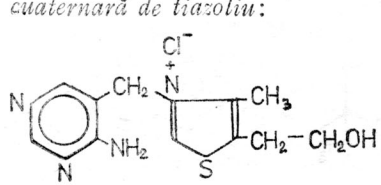
Vitaminele K_2 sînt sintetizate de bacterii, fiind cunoscute și sub numele de *menachinone* -4, -6, -7 sau -9 (după numărul resturilor izoprenice din catena laterală):



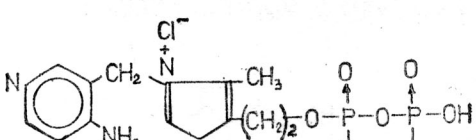
în care $n = 4, 6, 7, 9$.

26.5.2. Vitamine hidrosolubile. Complexul vitaminelor B este un amestec alcătuit din vitaminele B_1, B_2, B_6, B_{12} etc., care sînt extrase din drojdia de bere. Se află în coaja de orez, în legume verzi, lapte, ouă, mușchi etc.

Vitamina B_1 *tiamina* sau *aneurina* se află în țărîțele de orez, legume, fructe, lapte și drojdie de bere. Este o *sare cuaternară de tiazoliu*:



care sub formă de ester pirofosforic:

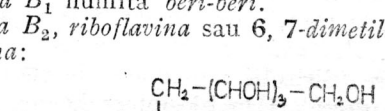


produce decarboxilarea acidului piruvic

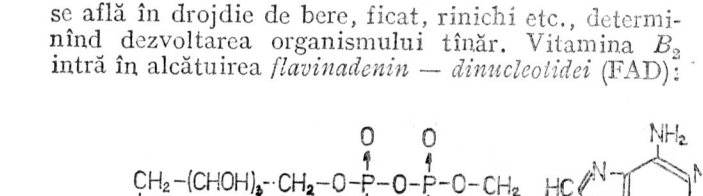
$$(CH_3 - CO - COOH \rightarrow CO_2 + CH_3 - CHO);$$

îndeplinind rolul de coenzimă a acestui acid, numită în mod impropriu *cocarboxilază*. Consumatorii orezului decorticat, lipsit de vitamină B_1, se îmbolnăvesc de *avitaminoză* B_1 numită *beri-beri*.

Vitamina B_2, *riboflavina* sau 6, 7-*dimetil*-9-*D-ribitil izoaloxazina*:

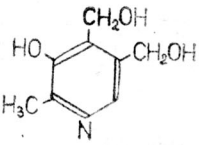


se află în drojdie de bere, ficat, rinichi etc., determinînd dezvoltarea organismului tînăr. Vitamina B_2 intră în alcătuirea *flavinadenin — dinucleotidei* (FAD):



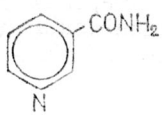
care este coenzima *fermentului galben* al lui O. W a r b u r g care activează respirația celulară. FAD este și gruparea prostetică a *flavoproteinelor* ca, de exemplu, *diaforazele* I și II, *D-aminoacid-oxidaza* etc.

Vitamina B_6, adermina, piridoxina sau *2-metil-3-hidroxi-4,5-di- (hidroximetil) — piridina*:



se află în drojdie de bere, grîu, porumb, creier, ficat, rinichi, splină etc., fiind sintetizată de flora bacteriană intestinală. Intră în alcătuirea unor enzime ca, de exemplu, *decarboxilazele, transaminazele* etc. avînd rol esențial în menținerea integrității structurale și funcționale. *Avitaminoza* B_6 se caracterizează prin carii dentare, distrofii musculare, insomnii, astenie nervoasă și dereglări în biosinteza hemoglobinei.

Vitamina PP, vitamina *antipelagroasă, niacina* sau *factorul PP* este *amida acidului nicotinic* (piridin-3-carboxilic):

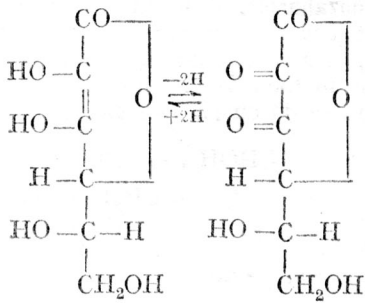


și se află în spanac, roșii, lapte, carne etc.

Vitamina B_{12}, vitamina *antianemică* sau *ciancobalamina* se află în ficat, carne etc. Este o combinație complexă a cobaltului care se poate obține ca produs secundar la fabricarea streptomicinei din culturi de *Streptomyces griseus* și se utilizează în tratamentul *anemiei pernicioase*.

Acidul ascorbic (vitamina *C* sau vitamina antiscorbutică) a fost izolată de S z e n t-G y ö r g y în 1927 din partea corticală a glandelor suprarenale și apoi din

ardei. Acidul ascorbic (cristale *p.t.* 192°) este un reducător puternic, oxidîndu-se la *acid dehidroascorbic*:



Se află în fructe și legume proaspete, mai ales în *cătina albă* (Hippophae rhamnoides), măcieș, pătrunjel, lămîi și portocale, cartofi etc.

26.6. Glucide (zaharide sau zaharuri). Substanțele ternare numite glucide (de la *glykys*, dulce) reprezintă o clasă de substanțe naturale care au un rol biologic esențial, fiind răspîndite în toate organismele vii. În plantele verzi glucidele se formează prin *fotosinteză*. Astfel de substanțe se clasifică în funcție de numărul atomilor de carbon din moleculă în *dioze*, *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze* etc., iar în funcție de gruparea aldehidică respectiv cetonică, în *aldoze*, respectiv *cetoze*. De exemplu, *glucoza* este o aldohexoză:

$$HOH_2C - (CHOH)_4 - CHO$$

și *fructoza* o *cetohexoză*:

$$HOH_2C - (CHOH)_3 - CO - CH_2OH$$

Glucidele pot fi clasificate și în funcție de comportarea lor la hidroliză. Glucidele care nu hidrolizează în molecule de alte glucide mai simple se numesc *monozaharide* (glucoză, fructoză, manoză, galactoză etc.). Prin combinarea a 2, 3, *n* molecule de monozaharidă cu eliminarea a 1,2,(n —1) molecule de apă rezultă

dizaharide (zaharoză, lactoză, maltoză), *trizaharide* (rafinoză), *polizaharide* (amidon, glicogen, celuloză).

26.6.1. Monozaharide. Cele mai însemnate monozaharide sînt *pentozele* și *hexozele*. Conțin o catenă neramificată, ceea ce se poate dovedi prin hidrogenare energică prin metoda Berthelot (cu HI). De exemplu, glucoza dă cu HI 2- *iodhexan*:

$$HOH_2C - (CHOH)_4 - CHO + HI \longrightarrow$$
$$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2I - CH_3$$

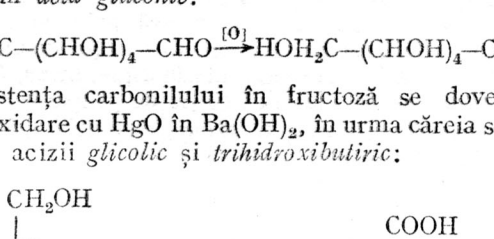
Prin tratarea glucozei cu *clorură de acetil* $CH_3 - COCl$ se formează *esterul pentaacetic*:

$$HOH_2C-(CHOH)_5-CHO + 5CH_3-COCl \longrightarrow$$
$$CH_3-CO-O-CH_2-(CH-O-CO-CH_3)_4-CHO+5HCl$$

ceea ce dovedește existența celor cinci hidroxili din molecula acestei hexoze, iar existența grupării aldehidice poate fi dovedită prin oxidare, în care glucoza trece în *acid gluconic*:

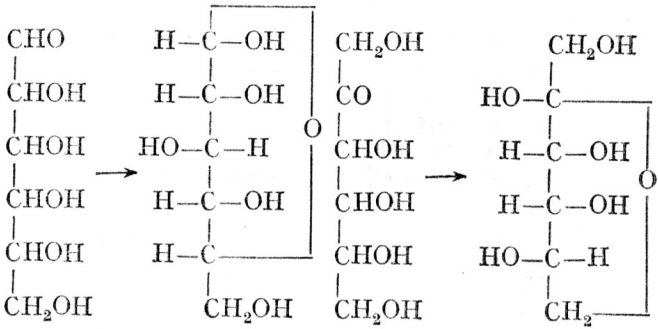
$$HOH_2C-(CHOH)_4-CHO \xrightarrow{[O]} HOH_2C-(CHOH)_4-COOH$$

Existența carbonilului în fructoză se dovedește prin oxidare cu HgO în $Ba(OH)_2$, în urma căreia se formează acizii *glicolic* și *trihidroxibutiric*:



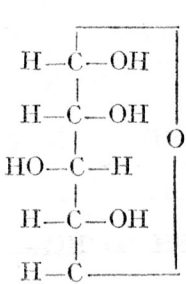
Structura aciclică a glucozei și a fructozei, reflectată în formulele lor structurale aciclice, se manifestă doar în soluție. Pe cale experimentală s-a dovedit însă că în aceste monozaharide gruparea carbonil este mascată,

formîndu-se cu unul din hidroxili un *semiacetal intramolecular*:

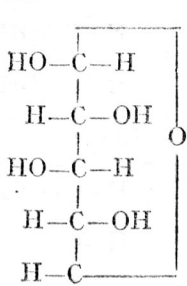


glucoza avînd patru atomi de carbon asimetrici numărul stereoizomerilor $N = 2^n = 2^4 = 16$ și fiecare din aceștia se prezintă în două forme α și β reversibile ($\alpha \rightleftarrows \beta$) care au fost descoperite prin cercetarea fenomenului numit *anomerie (mutarotație)*. Astfel, prin dizolvarea în apă a *D* (+)glucozei în stare cristalizată, *rotația specifică*, $[\alpha]_D^{20°}$ a soluției este inițial 112° și scade treptat pînă la 52,5°, cînd rămîne constantă. *D* (+) glucoza cristalizată este forma α. Soluția proaspătă a β—*D* (+) glucozei are inițial rotația specifică $[\alpha]_D^{20°} = 18{,}7°$ și apoi crește pînă la 52,5°, cînd rămîne constantă. În soluția în care $[\alpha]_D^{20°} = 52{,}5°$ formele α și β din soluție sînt în echilibru. Prin evaporarea acestei soluții are loc depunerea treptată a α—*D* (+) glucozei cristalizate, astfel încît pînă la terminarea evaporării toată cantitatea de β—*D*(+)glucoză se transformă în α—*D* (+) glucoză. Dacă însă recristalizarea se face din piridină, în care forma α se dizolvă mai ușor decît forma β, toată cantitatea de α—*D*(+) glucoză trece în β—*D*(+)glucoză. De aceea α—*D*(+)

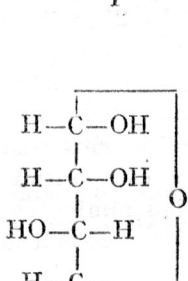
glucoza și β—*D*(+)glucoza au următoarele formule structurale *piranozice* (I și II) și *furanozice* (III și IV):



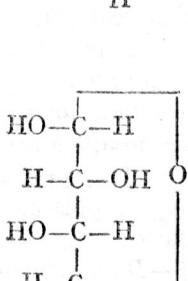
I



II

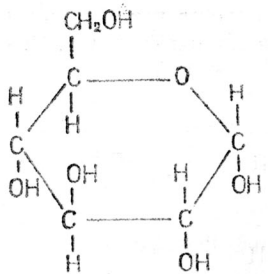


III

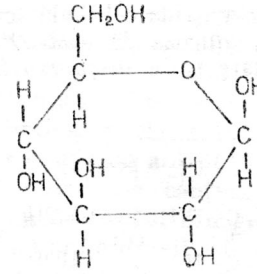


IV

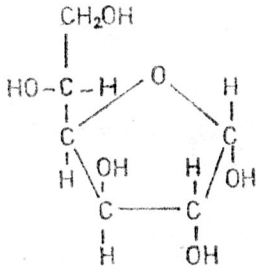
Atît α— și β—*D*—glucopiranoza cît și α— și β—*D*—glucofuranoza pot fi reprezentate și prin *formulele perspectivice* ale lui W. N. Haworth:



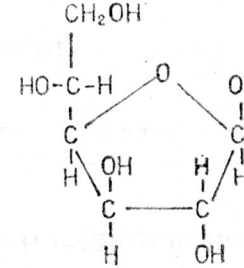
I



II

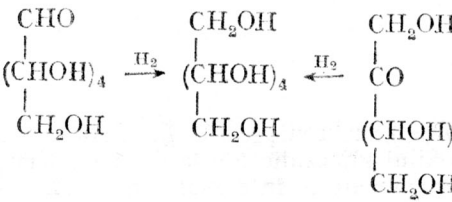


III

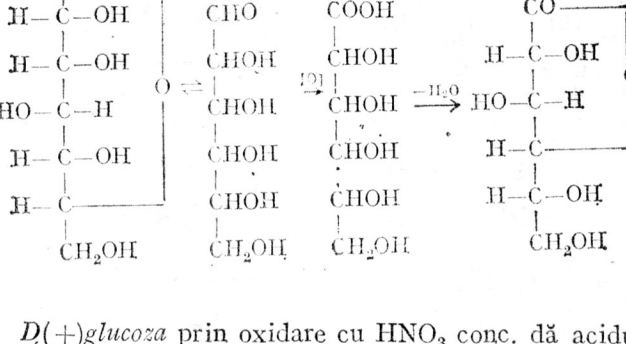


IV

Monozaharidele sînt cristalizate, incolore și ușor solubile în apă. Prin reducere formează polioli. De exemplu, aldohexozele și cetohexozele prin reducere dau hexitoli:



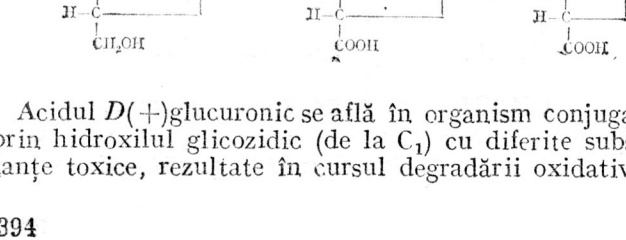
Prin oxidare blîndă (cu apă de clor sau de brom) *D*(+)glucoza dă *acid D*(+)*gluconic* care prin deshidratare trece în *furano* (γ) — *D-gluconolactonă*:



D(+)*glucoza* prin oxidare cu HNO_3 conc. dă acidul dicarboxilic numit *D*(+)*glucozaharic*:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO \xrightarrow[-H_2O]{3[O]} HOOC-(CHOH)_4-COOH$$

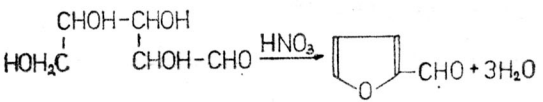
Dacă se oxidează D(+)glucoza în care gruparea aldehidică și toți hidroxilii sînt esterificați cu excepția celui de la C_6, se obține acid D(+)*glucuronic*:



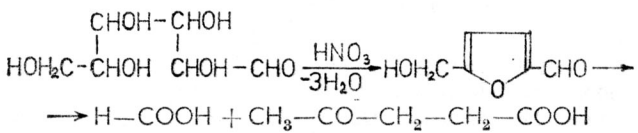
Acidul *D*(+)glucuronic se află în organism conjugat prin hidroxilul glicozidic (de la C_1) cu diferite substanțe toxice, rezultate în cursul degradării oxidative

a proteinelor. Acidul *D*(+)*glucuronic* conjugat cu diferite substanțe cu caracter nociv, fiind solubil în apă, este eliminat pe diferite căi, organismul fiind apărat astfel de intoxicare. Prin același mecanism de dezintoxicare organismul elimină unele substanțe toxice străine. Pentru a se conjuga cu acidul *D*(+) glucuronic substanța toxică trebuie să conțină un hidroxil care să reacționeze cu hidroxilul său glicozidic. Substanța străină care nu are hidroxil este mai întîi oxidată sau redusă în organism și apoi are loc conjugarea cu acidul *D*(+)glucuronic. De exemplu benzenul, introdus în organism, este oxidat la fenol și după conjugarea acestuia cu acidul *D*(+)glucuronic este eliminat. În mod analog cloralul, $CCl_3 - CHO$, este redus la *tricloretanol* $CCl_3 - CH_2OH$ care după conjugarea cu acidul *D*(+)glucuronic este eliminat.

Aldopentozele prin oxidare la cald cu HNO_3 conc. dau *furfurol*:



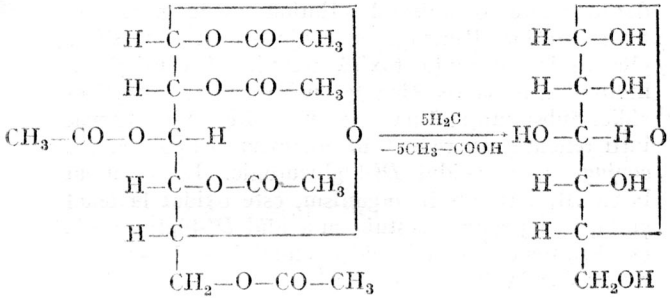
și aldohexozele dau *hidroximetilfurfurol* care trece apoi în acid formic, acid *levulic* (γ—cetovalerianic):

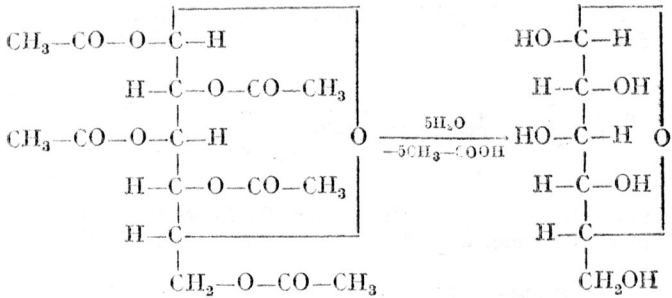


și unele substanțe brune, macromoleculare, nedefinite încă, numite „materii humice".

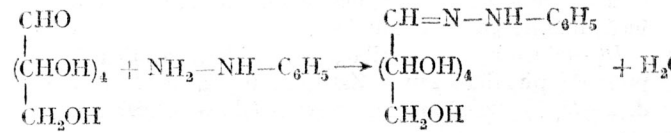
D(+)glucoza prin acetilare cu anhidridă acetică în prezența piridinei sau a $ZnCl_2$ la 0° dă *pentaacetat de* α—*D*(+)glucoză, iar în prezența $CH_3 - COONa$ la

fierbere se formează *pentaacetat* de β–*D*(+)glucoză, ambii esteri trecînd prin hidroliză în aldohexozele respective:



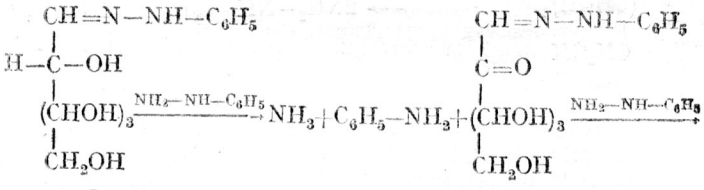


Cu fenilhidrazină în soluție etanolică sau acetică monozaharidele dau la temperatura obișnuită *fenilhidrazone*. De exemplu, *D*(+)glucoza dă fenilhidrazona respectivă:

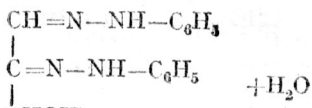


Fenilhidrozona este incoloră, hidrosolubilă, hidrolizează în prezența acizilor minerali și prezintă mutarotație, dovedindu-se astfel existența a două forme anomere α și β în echilibru.

Fenilhidrazona (I) se condensează la cald cu un exces de fenilhidrazină în soluție acetică, dînd un produs neizolabil (II) care, printr-o nouă condensare cu fenilhidrazină, formează o *osazonă* (III) (E. Fischer, 1889):

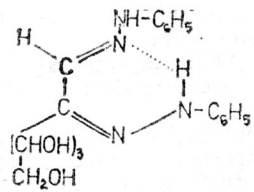


I II



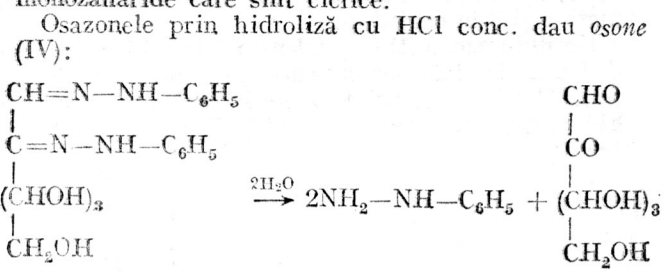
III

Recent s-a dovedit cu ajutorul spectrelor R.M.N. că osazonele au un ciclu chelatic:



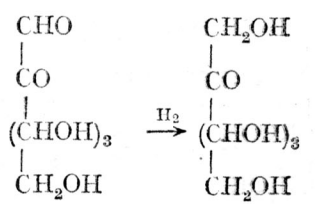
Osazonele se prezintă sub formă de cristale galbene; greu solubile în apă și sînt aciclice, spre deosebire de monozaharide care sînt ciclice.

Osazonele prin hidroliză cu HCl conc. dau *osone* (IV):



IV

Osonele sînt siropuri galbene, foarte reactive: reduc reactivul F e h l i n g și se condensează cu fenilhidrazină la temperatura obișnuită, iar prin reducere dau cetozele respective.



Pentoze. Formula moleculară a pentozelor este $C_5H_{10}O_5$. Se cunosc patru aldopentoze și două cetopentoze naturale.

Cele patru aldopentoze sînt: *D(+) xiloza*, *D(−) arabinoza*, *L(+) arabinoza* și *D(−) riboza*. Dintre acestea *D(−)* riboza și *2-dezoxi-D(−) riboza* sînt cele mai însemnate deoarece reprezintă componenta glucidică a acizilor ARN, respectiv ADN.

Cele două cetopentoze sînt: *D—ribuloza* și *L—xiluloza*.

Hexoze. Formula moleculară a hexozelor este $C_6H_{12}O_6$. Cele mai importante hexoze sînt aldohexozele: *D(+) glucoza*, *D(+) manoza*, *D(+) galactoza* și ceto-

hexoza numită *D*(—) *fructoză*, reprezentînd monozaharidele cele mai răspîndite din natură, unde se află atît în stare liberă cît și sub formă de glicozide și polizaharide.

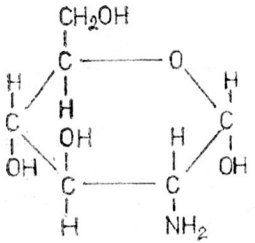
Hexozele prin oxidare cu HNO_3 conc. la cald dau acid levulic și așa-zisele „materii humice", despre care s-a amintit, iar sub acțiunea drojdiei de bere fermentează ușor cu excepția *D*(+)galactozei, care fermentează mai greu.

D(+) *glucoza* se află în stare liberă în flori și fructe laolaltă cu *D*(—) fructoza și zaharoza. Existînd în cantități mai mari în struguri, *D*(+) glucoza se mai numește *zahăr de struguri*. Se află, de asemenea, în mierea de albine, care este un amestec echimolecular de *D*(+) glucoză și *D*(—) fructoză. *D*(+) glucoza combinată cu ea însăși sau cu alte monozaharide formează *dizaharide* ca *maltoza*, *lactoza*, *zaharoza* și *celobioza*, precum și *polizaharide* ca *amidonul* și *celuloza*. În organismul animal *D*(+) glucoza se află în sînge (glicemie) și sub formă de *glicogen*, depozitat mai ales în ficat, ca substanță de rezervă. Valorile normale ale glicemiei sînt cuprinse între 0,8 și 1,3‰, fiind menținute în limite mai mult sau mai puțin constante printr-un mecanism glicoreglator neurohormonal. Atît excesul *(hiperglicemie)* cît și deficitul *(hipoglicemie)* determină apariția unor tulburări nervoase și metabolice generale. De exemplu, hiperglicemia însoțită de *polifagie*, *polidipsie* și *glicozurie* reprezintă principalele simptome ale *diabetului zaharat*.

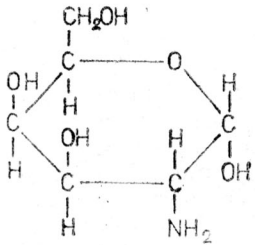
În industrie *D*(+) glucoza se obține prin hidroliza amidonului cu HCl diluat în autoclave la 2 *atm*, rezultînd *sirop de glucoză* (30—40% *D*(+) glucoză), *glucoză solidă* (60—70% *D*(+) glucoză) și *glucoză cristalizată* (99% *D*(+) glucoză). Forma ei anomeră α se obține prin recristalizare din apă. Cristalizată cu o moleculă de apă se topește la 83°, iar în stare anhidră la 146°. Forma ei anomeră β (*p. t.* 150°), rezultată prin recristalizare din acid acetic, este nestabilă și trece în forma α sub influența chiar a urmelor de apă.

$D(+)$ glucoza dă prin reducere ($D(+)$ *sorbitol* și prin oxidare acid $D(+)$ gluconic și apoi acid $D(+)$ zaharic.

Derivați aminați ai monozaharidelor. Cei mai cunoscuți derivați de acest fel sînt *chitozamina* (glucozamina) (I) și *condrozamina* (galactozamina) (II). Chitozamina rezultă prin hidroliza *chitinei* din tegumentul insectelor etc. Enzima numită *chitinază* hidrolizează chitina în chitozamină, determinînd astfel acumularea azotului în sol. Condrozamina este o componentă a acidului *condroitin-sulfuric* existent în țesutul conjunctiv și în cartilaje.

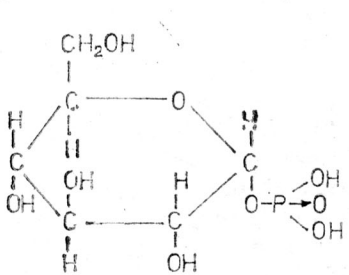


I

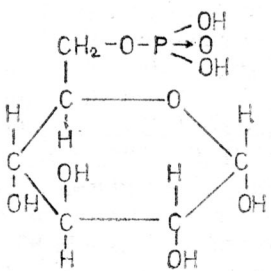


II

Esteri fosforici ai monozaharidelor. În desfășurarea metabolismului participă și esterii fosforici ai monozaharidelor, dintre care cei mai însemnați sînt: esterul *glucozo—1—monofosforic* (C o r i) (III), esterul *glucozo-6-monofosforic* (R o b i s o n) (IV), esterul

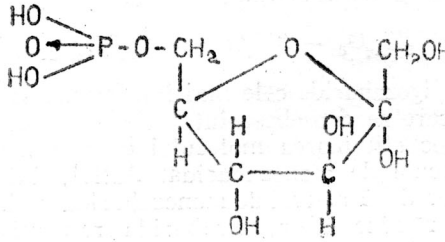


III

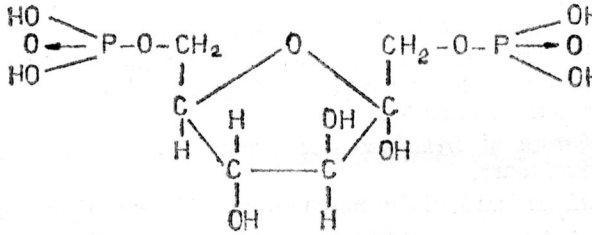


IV

fructozo-6-monofosforic (N e u b e r g) (V) și esterul *fructozo—1,6-difosforic* (H a r d e n-Y o u n g) (VI):



V



VI

26.6.2. Oligozaharide. Oligozaharidele (de la grecescul *oligos*, puțin) rezultă prin condensarea a 2—6 molecule de monozaharide cu eliminarea numărului respectiv de molecule de apă. De exemplu, din două molecule de monozaharide identice sau diferite se elimină o moleculă de apă, formîndu-se o *dizaharidă*:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$$

din trei molecule de monozaharide identice sau diferite se elimină două molecule de apă, rezultînd o *trizaharidă*:

$$3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O \longrightarrow C_{18}H_{32}O_{16}$$

iar din patru molecule de monozaharide identice sau diferite are loc eliminarea a trei molecule de apă, obținîndu-se o *tetrazaharidă*:

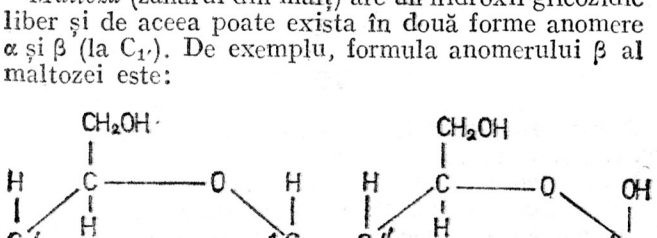
$$4C_6H_{12}O_6 - 3H_2O \longrightarrow C_{24}H_{42}O_{21}$$

Dintre oligozaharide cele mai importante sînt dizaharidele, care se deosebesc între ele, după modul în care are loc eliminarea moleculei de apă între cele două molecule de monozaharidă. Astfel, dacă după unirea celor două resturi de monozaharidă un hidroxil glicozidic rămîne liber, dizaharida respectivă este *reducătoare*, iar în cazul în care, după unirea celor două resturi de monozaharidă, nu rămîne nici un hidroxil glicozidic liber, dizaharida rezultată este *nereducătoare*.

Maltoza, *celobioza* și *lactoza* sînt principalele exemple de dizaharide reducătoare. Acestea reduc reactivul Fehling și reactivul Tollens, dau oxime, hidrazone și osazone.

Zaharoza și *trehaloza* sînt exemple de dizaharide nereducătoare.

Maltoza (zahărul din malț) are un hidroxil glicozidic liber și de aceea poate exista în două forme anomere α și β (la $C_{1'}$). De exemplu, formula anomerului β al maltozei este:

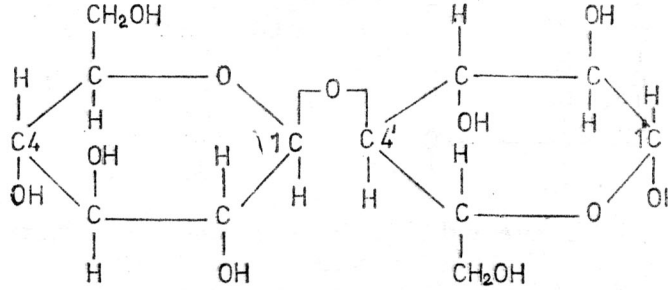


Deoarece molecula de apă se elimină între hidroxilul glicozidic al unei molecule de α-*D*-glucopiranoză și hidroxilul de la C_4' al unei molecule de β-*D*-gluco-

piranoză, maltoza este *α-D-glucopiranozido-4′—β-D-glucopiranozid*.

Celobioza. Animalele ierbivore se alimentează cu ierburi, deoarece au în organism enzima numită *celulază* care hidrolizează celuloza la celobioză și enzima numită *celobiază* care hidrolizează dizaharida respectivă la *D*(+)glucoză.

Celobioza se deosebește de maltoză prin legătura glicozidică la atomul C_1:

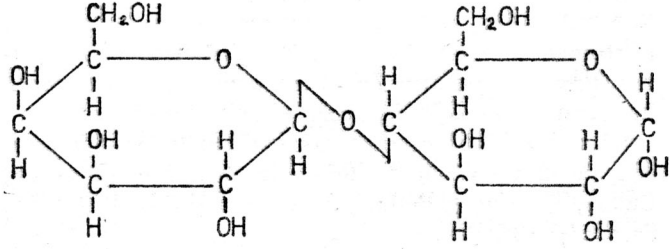


Celobioza este deci *β-D-glucopiranozido-4′ — β-D-glucopiranozid*.

Avînd un hidroxil glicozidic liber, celobioza poate avea ambele forme anomere α și β, dintre care ultima este mai stabilă, fiind cea obișnuită. Mai sus este reprezentat anomerul β al celobiozei.

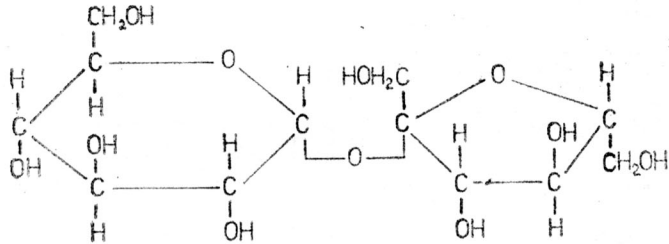
Lactoza (zahărul din lapte). Prin hidroliza acidă a acestei dizaharide se obține D(+) glucoză și D(+) galactoză, în părți egale.

Formula structurală a lactozei este:



Prin urmare, lactoza este β-*D galactopiranozido*-4′ — α — *D-glucopiranozid*.

Zaharoza (sucroză, zahăr) este o dizaharidă nereducătoare. Molecula zaharozei provine din unirea unei molecule de α-*D-glucopiranoză* cu o moleculă de β-*D-fructofuranoză* cu eliminarea unei molecule de apă. Formula perspectivică a zaharozei este:

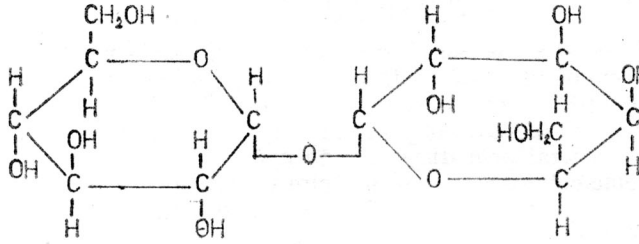


Zaharoza este deci α -*D-glucopiranozido*- β -*D-fructofuranozid*. Această dizaharidă se află în natură în trestia de zahăr *(Saccharum officinarum)* și în sfecla de zahăr *(Beta vulgaris saccharifera)*. Prin hidroliză acidă zaharoza dă *D*(+) glucoză și *D*(−) fructoză. Soluția este levogiră, $[\alpha]_D^{20°} = -20°$, deoarece *D*(−) fructoza este puternic levogiră în raport cu *D*(+) glucoza și zaharoza, care sînt slab dextrogire. Deoarece sensul de rotație a planului luminii polarizate este inversat, hidroliza zaharozei se numește și *inversie* (invertire), iar soluția respectivă *zahăr invertit* (miere artificială).

Zaharoza este utilizată în alimentație. Introdusă în tubul digestiv, zaharoza este mai întîi hidrolizată în stomac în *D*(+) glucoză și *D*(−) fructoză sub acțiunea *invertazei*, iar apoi *D*(−) fructoza este transformată în organism în *D*(+) glucoză și asimilată ca atare.

La noi zahărul este extras prin metoda difuziunii din sfecla de zahăr în fabricile de zahăr (Bucecea, Luduș, Tg. Mureș, Podari, Arad, Giurgiu, Bod, Roman, Sascut și Chitila).

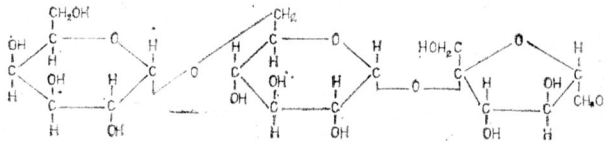
Trehaloza este o dizaharidă nereducătoare. Molecula sa provine din unirea a două molecule de α -*D-glucopiranoză* legate în pozițiile 1 — 1′:



Prin urmare, trehaloza este α — *D-glucopiranozidă* — α — *D-glucopiranozid*. Se află în alge, bacterii, ciuperci, drojdii, licheni și secară.

Dintre trizaharide cea mai importantă este *rafinoza* care este nereducătoare și se află în sfecla de zahăr.

Molecula rafinozei conține un rest de α-*D-galactopiranoză*, un rest de α-*D-glucopiranoză* și unul de β-*D-fructofuranoză*:



Prin urmare, rafinoza este α-*D-galactopiranozido* — α-*D-glucopiranozido* — β-*D-fructofuranozid*. Această trizaharidă se extrage din melasă și sub acțiunea *invertazei* este hidrolizată în *melibioză* și *D*(—) fructoză.

26.6.3. Polizaharide. Polizaharidele (poliozele) sînt substanțe macromoleculare, rezultate prin condensarea unui număr foarte mare (n) de molecule de monozaharidă cu eliminarea a ($n-1$) molecule de apă. În cazul

în care monozaharida este, de exemplu, glucoza, formarea polizaharidei respective se reprezintă astfel:

$$n C_6H_{12}O_6 - (n-1)\,H_2O \longrightarrow n C_6H_{12}O_6 - n H_2O +$$
$$+ H_2O \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)n \cdot H_2O.$$

Indicele de polimerizare n are valori foarte mari dar necunoscute încă, astfel încît neglijîndu-se molecula de apă, formula moleculară a polizaharidelor numite *glucani* (poliglucani) este $(C_6H_{10}O_5)_n$. Polizaharidele în general prin dispersare în apă caldă formează sisteme coloidale care prin răcire se transformă în *hidrogeluri*. Polizaharidele în funcție de structură sînt de mai multe feluri (tabela 2).

Tabela 2

CLASIFICAREA POLIZAHARIDELOR

Denumirea polizaharidului	Denumirea resturilor de monozaharide
A. Homoglucani	Conțin resturi din același fel de monozaharidă
1. Glucani (poliglucani)	Conțin resturi de α-*D*-glucopiranoză
a. Amidon și glicogen	
b. Dextrani	
c. Celuloză	
d. Lichenine	
e. Laminarine	
2. Manani (polimanani)	Conțin resturi de α-*D*-manopiranoză
3. Galactani (poligalactani)	Conțin resturi de α-*D*-galactopiranoză
4. Fructani (polifructani, fructozani)	Conțin resturi de α-*D*-fructopiranoză
a. Inulina	
b. Glucofructani	
5. Pentozani (polipentozani)	Conțin resturi de pentoze
a. Arabani	
b. Xilani	

Denumirea polizaharidului	Denumirea resturilor de monozaharide
6. Poliuronide	Conțin resturi de acizi uronici
a. Pectine(substanțe pectice)	
b. Hemiceluloze	
B. Heteroglucani	Conțin resturi de monozaharide diferite
I. Polizaharide bacteriene	Compoziție variată
II. Mucopolizaharide	Conțin resturi de aminomonozaharide
A. Mucopolizaharide neutre	
1. Chitina	Conține resturi de N-acetilglucozamină
B. Mucopolizaharide acide	
1. Mucopolizaharide acide simple	
a. Acid hialuronic	Conțin resturi de N-acetilglucozamină și acid glucuronic
2. Sulfomucopolizaharide	
a. Condroitina	
b. Acid mucoitinsulfuric	Conțin resturi de N-acetilgalactozamină și acid glucuronic
c. Acid condroitinsulfuric	
d. Heparina	

Amidonul (amilul) reprezintă principala rezervă glucidică a plantelor și îndeplinește un rol de seamă în alimentația omului și a animalelor. Se află în

plante sub formă de granule care, văzute la microscop, se prezintă ca în figura 26, în cazul cartofului (fig. 26,*a*), grîului (fig. 26,*b*) și al porumbului (fig. 26,*c*). Poate fi extras fie din făina de grîu ca în figura 27, fie din cartofi ca în figura 28.

Amidonul se află în boabele de orez (70—80%), de linte (50—70%), de grîu (63—67%), de porumb

Fig. 26 Granule de amidon văzute la microscop.

(60—66%), de orz (62—64%), de ovăz (49—63%), de secară (55—56%), fasole (42—43%), în cartofi (13—25%) cînd se numește *fecula*, în lucernă (0,55—0,65%), iarbă verde (0,40—0,50%) și trifoi (0,40—0,45%).

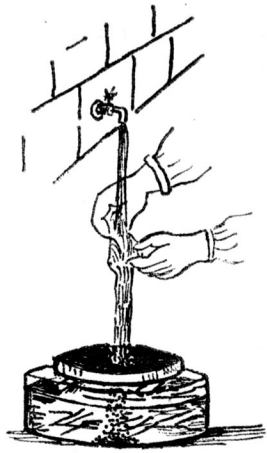


Fig. 27 Extragerea amidonului din făina de grîu.

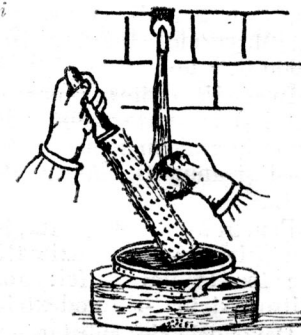
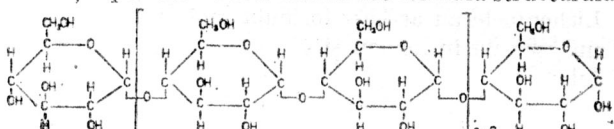


Fig. 28 Extragerea amidonului din cartofi.

Prin dizolvarea amidonului în apă caldă se obține o soluție coloidală care prin răcire se gelifică, formîndu-se *cleiul de amidon*.

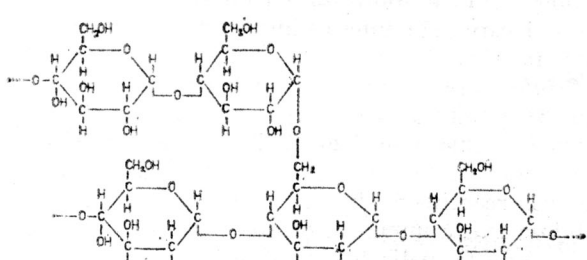
Amidonul este un amestec alcătuit din doi componenți poliozidici, formați din resturi de α-*D*-glucopiranoză: *amiloza*, care este neramificată și *izoamiloza* (numită în trecut *amilopectină*), care este ramificată.

Lanțul poliozidic al amilozei are formula structurală:



și este răsucit în formă de spirală. Numărul resturilor α-*D*-glucopiranozice poate ajunge pînă la 3 000, masa moleculară a amilozei ajungînd pînă la 500 000 *amu*.

Izoamiloza are o structură ramificată:



ramificarea realizîndu-se prin intermediul atomului C_6. Masa moleculară a izoamilozei este în jur de 1 000 000 uma.

În medie amiloza reprezintă 20% din masa amidonului și izoamiloza 80%; Pe lîngă astfel de componente în amidon se mai află resturi ortofosforice, acizi grași și anumiți ioni ca, de exemplu, Na^+, K^+, Mg^{2+} și Ca^{2+}.

Prin hidroliză obișnuită, în prezența acizilor diluați, sau prin hidroliză enzimatică, scindarea amidonului are loc treptat astfel: amidon → amilodextrine → eritrodextrine → acrodextrine → maltoză → glucoză.

Dextrinele sînt substanțe macromoleculare cu grade de polimerizare și proprietăți diferite care rezultă fie prin hidroliza, fie prin încălzirea amidonului.

Amilodextrinele sînt nereducătoare și se colorează în albastru cu iodul; eritrodextrinele sînt slab reducătoare și se colorează în roșu cu iodul, iar acrodextrinele sînt reducătoare și nu se colorează cu acest halogen.

Licheninele au aceeași formulă moleculară ca amidonul, se află în licheni și se colorează în albastru cu iodul.

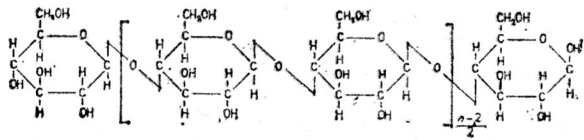
Inulina are aceeași formulă moleculară ca poliozidele precedente, formează cu apa soluții coloidale, reduce reactivul F e h l i n g, este levogiră și hidrolizează în prezența *inulazei* în *D*(−) fructoză.

Glicogenul (amidonul animal) are aceeași formulă ca amidonul. Prin hidroliză enzimatică trece în *D*(+) glucoză care prin intermediul sîngelui este transportată în țesutul muscular.

Celuloza are aceeași formulă moleculară ca amidonul. În plante se află în pereții celulari alături de *lignină*. Celuloza se dizolvă denaturîndu-se în soluția dihidroxidului tetraamminocupric $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ numită reactiv S c h w e i z e r. În regnul animal celuloza există numai în carapacea ascidiilor *(tunicatae)*. Această polizaharidă este o substanță solidă,

albă, amorfă, avînd însă o structură microcristalină care poate fi observată cu ajutorul spectrelor de raze X.

Macromolecula celulozei este formată din resturi de β-*D*-glucopiranoză, unite liniar astfel:



Celulozele se deosebesc între ele prin gradul de polimerizare și masa moleculară. Astfel, în cazul celulozei native gradul de polimerizare este în jur de 3 500 și masa moleculară aproape 570 000 *uma*, celuloza din bumbac are gradul de polimerizare de 1 000—3 000 și masa moleculară 150 000—500 000 *uma* și celuloza din lemn gradul de polimerizare 600—1 000 și masa moleculară 90 000—150 000 *uma*.

Celuloza servește ca materie primă la fabricarea hîrtiei și în pirotehnie la fabricarea *azotaților de celuloză* (numiți impropriu netroceluloze).

Hemicelulozele dau prin hidroliză parțială *pentozani* (poliozide ale pentozelor) și *hexozani* (poliozide ale hexozelor). Printre pentozanii obținuți se află *arabanii* (prin hidroliză dau *arabinoză*) și *xilozanii* (prin hidroliză dau *xiloză*), iar printre hexozani se află *mananii* (prin hidroliză dau *manoză*) și *galactanii* (prin hidroliză dau *galactoză*). Gradul de polimerizare al hemicelulozelor este mult mai mic (150—200) decît al celulozelor. Hemicelulozele se dizolvă în soluție de hidroxid de sodiu 17,5% în care celuloza este insolubilă.

Probleme

1. Să se determine cantitatea de impurități conținută în carbura de aluminiu utilizată la obținerea

metanului, știindu-se că prin acțiunea apei asupra a 120 *g* de carbură rezultă 40 *l* metan.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$
$$144\ g \qquad\qquad 3 \cdot 22,4\ l$$

$3 \cdot 22,4\ l\ CH_4$ .... $144\ g\ Al_4C_3$

40 „ „ .... x „ „

de unde $$x = \frac{40 \cdot 144}{3 \cdot 22,4} = 85,71\ g\ Al_4C_3$$

În 120 *g* Al_4C_3 se află o cantitate de impurități egală cu 120–85,71 = 34,29 *g*. Cantitatea de impurități poate fi exprimată și procentual:

$120\ g\ Al_4C_3$ .... 34,29 *g* impurități

100 „ „ .... x „ „

de unde $$x = \frac{100 \cdot 34,29}{120} = 28,57\ g \text{ impurități}$$

2. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii lichide care conține 91,3% carbon și 8,7% hidrogen, densitatea vaporilor ei în raport cu aerul fiind 3,18.

Rezolvare

Conform legii lui Avogadro masa moleculară a acestei hidrocarburi este:

$$M = 28,9\ d = 28,9 \cdot 3,18 = 91,902 \approx 92$$

Reprezentîndu-se prin C_xH_y formula moleculară a hidrocarburii, compoziția moleculară a acesteia este:

Carbon: $12\ x$

Hidrogen: y

Între compoziția moleculară și compoziția procentuală a hidrocarburii există o proporționalitate directă, astfel încît se poate scrie:

$$\frac{12\ x}{91,3} = \frac{y}{8,7} = \frac{12x + y}{100} = \frac{M}{100} = \frac{92}{100}$$

de unde

$$x = \frac{92 \cdot 91 \cdot 3}{12 \cdot 100} \approx 7$$

$$y = \frac{92 \cdot 8 \cdot 7}{100} \approx 8$$

Prin urmare, formula moleculară este C_7H_8 sau $C_6H_5{-}CH_3$.

3. Să se determine volumul hidrogenului măsurat la 20° și 2 *atm* pentru obținerea a 120*g* metilciclohexan prin hidrogenarea toluenului, randamentul reacției fiind 85%.

Rezolvare

$$\underset{92\ g}{C_6H_5{-}CH_3} + 3\ H_2 \longrightarrow \underset{98\ g}{C_6H_{11}{-}CH_3}$$
$$3 \cdot 22{,}4\ l$$

În condiții normale (la 0° și 1 *atm*):

98 *g* $C_6H_{11}{-}CH_3$ ..... $3 \cdot 22{,}4$ *l* H_2

120 „ „ ..... *x* „ „

de unde $x = \dfrac{120 \cdot 3 \cdot 22{,}4}{98} = 82{,}28\ l\ H_2$

Deoarece randamentul reacției este 85%:

$$\frac{82{,}28 \cdot 100}{85} = 96{,}80\ l\ H_2$$

Volumul de hidrogen măsurat la 20° și 2 *atm* se calculează, utilizîndu-se ecuația gazelor perfecte:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273{,}16}(273{,}16 + t°)$$

de unde

$$V = \frac{p_0 V_0}{273{,}16\, p}(273{,}16 + t°)$$

$$V = \frac{1 \cdot 96{,}80}{273{,}16 \cdot 2}(273{,}16 + 20°) = 51{,}9437\ l\ H_2$$

4. Tratîndu-se 100 *g* etanol cu potasiu metalic, să se calculeze cantitatea de potasiu necesară și cea a etoxidului de potasiu obținută.

Rezolvare

$$2\ C_2H_5OH + 2\ K \longrightarrow 2\ C_2H_5OK + H_2$$
$$2 \cdot 46\ g \qquad 2 \cdot 39\ g \quad 2 \cdot 84\ g$$

46 *g* C_2H_5OH ..... 39 *g* K
100 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{39 \cdot 100}{46} = 84{,}78 g\text{K}$$

39 *g* K ..... 84 *g* C_2H_5OK
84,78 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{84{,}78 \cdot 84}{39} = 182{,}60\ g\ C_2H_5OK$$

5. Să se calculeze cantitatea de aldehidă acetică și apoi de acid acetic care se formează prin oxidarea a 500 *g* etanol.

Rezolvare

$$C_2H_5OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3{-}CHO + H_2O$$
$$46\ g \qquad 44\ g$$
$$CH_3{-}CHO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3{-}COOH$$
$$44\ g \qquad 60\ g$$

46 *g* C_2H_5OH ..... 44 *g* $CH_3{-}CHO$
500 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{500 \cdot 44}{46} = 478{,}26\ g\ CH_3{-}CHO$$

44*g* $CH_3{-}CHO$ ..... 60 *g* $CH_3{-}COOH$
478,26 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{478{,}26 \cdot 60}{44} = 652{,}17 \text{ g } CH_3{-}COOH$$

6. Tratîndu-se 1768 *g* trioleină cu hidroxid de sodiu, să se calculeze cantitatea de hidroxid de sodiu utilizată, cantitatea de săpun și cea de glicerină care rezultă.

Rezolvare

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2{-}O{-}CO{-}C_{17}H_{33} \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + 3C_{17}H_{33}{-}COONa$$

884 *g* 3 · 40 *g* 92 *g* 3 · 304 *g*

884 *g* trioleină ..... 3 · 40 *g* NaOH
1768 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{1768 \cdot 3 \cdot 40}{884} = 240 \text{ g NaOH}$$

884 *g* trioleină ..... 92 *g* glicerină
1768 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{1768 \cdot 92}{884} = 184 \text{ g glicerină}$$

884 *g* trioleină ..... 3 · 304 *g* săpun
1768 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{1768 \cdot 3 \cdot 304}{884} = 1858{,}93 \text{ g săpun}$$

7. Nitrîndu-se 644 *g* toluen, să se calculeze cantitatea de acid azotic consumată în reacție și cantitatea de trotil rezultată.

Rezolvare

$$C_6H_5-CH_3 + 3HNO_3 \longrightarrow CH_3-C_6H_2(NO_2)_3 + 3H_2O$$

92 *g* — 3 · 63 *g* — 227 *g*

92 *g* $C_6H_5-CH_3$ ..... 3 · 63 *g* HNO_3

644 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{644 \cdot 3 \cdot 63}{92} = 1323 \text{ g } HNO_3$$

92 *g* $C_6H_5-CH_3$ ..... 227 *g* trotil

644 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{644 \cdot 227}{92} = 1589 \text{ g trotil}$$

8. Să se calculeze cantitatea de etanol și de dioxid de carbon care rezultă prin fermentația etanolică a 720 *g* glucoză, cantitatea soluției de hidroxid de calciu 10% necesară să absoarbă dioxidul de carbon format, precum și cantitatea carbonatului de calciu rezultat.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

180 *g* — 2 · 46 *g* — 2 · 22,4 *l*

180 *g* $C_6H_{12}O_6$ ..... 2 · 46 *g* C_2H_5OH

720 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{720 \cdot 2 \cdot 46}{180} = 368 \text{ g } C_2H_5OH$$

180 g $C_6H_{12}O_6$ ..... $2 \cdot 22{,}4$ l CO_2
720 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{720 \cdot 2 \cdot 22{,}4}{180} = 179{,}2 \ l \ CO_2$$

$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$
22,4 l 74 g 100 g
22,4 l CO_2 ..... 74 g $Ca(OH)_2$
179·2 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{179{,}2 \cdot 74}{22{,}4} = 592 \ g \ Ca(OH)_2$$

Cantitatea soluției de $Ca(OH)_2$ 10% este:

$$\frac{592 \cdot 100}{10} = 5920 \ g$$

22,4 l CO_2 ..... 100 g $CaCO_3$
179,2 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{179 \cdot 2 \cdot 100}{22{,}4} = 800 \ g \ CaCO_3$$

Cantitatea de $CaCO_3$ poate fi calculată și altfel:
74 g $Ca(OH)_2$ ..... 100 g $CaCO_3$
592 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{592 \cdot 100}{74} = 800 \ g \ CaCO_3$$

9. Oxidîndu-se 360 g glucoză cu oxid de cupru (II), să se calculeze cantitatea de oxid de cupru (II) care

ia parte la reacție, cantitatea de oxid de cupru (I) format prin reducerea oxidului de cupru (II) și cantitatea acidului gluconic format prin oxidarea glucozei.

Rezolvare

$$C_6H_{12}O_6 + 2CuO \longrightarrow HOH_2C-(CHOH)_4-COOH + Cu_2O$$

180 *g* 2 · 79,5 *g* 196 *g* 143 *g*

180 *g* $C_6H_{12}O_6$ ..... 2 · 79,5 *g* CuO

360 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{360 \cdot 2 \cdot 79,5}{180} = 318 \text{ g CuO}$$

2 · 79,5 *g* CuO ..... 143 *g* Cu_2O

318 „ „ ..... *x* „ „

de unde

$$x = \frac{318 \cdot 143}{2 \cdot 79,5} = 286 \text{ g } Cu_2O$$

180 *g* $C_6H_{12}O_6$ ..... 196 *g* acid gluconic

360 „ „ ..... *x* „ „ „

de unde

$$x = \frac{360 \cdot 196}{180} = 392 \text{ g acid gluconic}$$

10. Obținîndu-se din celuloză 1800 *g* triazotat de celuloză să se calculeze cantitatea de acid azotic consumată și cantitatea de celuloză intrată în reacție, dacă randamentul reacției a fost de 80%.

Rezolvare

Referindu-ne la o unitate structurală din macromolecula celulozei, se poate scrie simplificat ecuația reacției:

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3\,HNO_3 \longrightarrow C_6H_7O_2(ONO_2)_3 + 3H_2O$$

162 g 3 · 63 g 297 g

297 g $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ ..... 3 · 63 g HNO_3

1800 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{1800 \cdot 3 \cdot 63}{297} = 1145{,}45\ g\ HNO_3$$

297 g $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ ..... 162 g $C_6H_7O_2(OH)_3$

1800 „ „ ..... x „ „

de unde

$$x = \frac{1800 \cdot 162}{297} = 981{,}81\ g\ \text{celuloză}$$

însă ținîndu-se seama de randamentul reacției (80%), cantitatea de celuloză care trebuie să intre în reacție este:

$$x = \frac{981{,}81 \cdot 100}{80} = 1227{,}26\ g\ \text{celuloză.}$$

BIBLIOGRAFIE

Courtois, J.E., Perlès, R., **Précis de chimie biologique,** Ed. 2. Tome 1—2, Paris, Ed. Masson, 1965.

Domange, L., **Précis de chimie générale et de chimie minérale,** Ed. a III-a, Paris, Ed. Masson, 1966.

Guérin, H., **Chimie.** Premier cycle P.C. et Préparation aux grandes écoles. Tome II, Chimie descriptive. Deuxième édition, Dunod, Paris, 1967.

Hofman, E., **Dinamische Biochemie,** Berlin, Ed. Academiei, 1966.

Karlson, P., **Manual de biochimie pentru medici și farmaciști,** Ed. a V-a, București, Editura medicală, 1967 (traducere din limba germană).

Manta, I., ș.a., **Biochimie medicală,** București, Editura didactică și pedagogică, 1968.

Nenițescu, C.D., **Chimie organică,** Ed. a VI-a, vol. I, București. Editura didactică și pedagogică, 1966.

Nenițescu, C.D., **Chimie organică,** Ed. a VI-a, vol. II, București, Editura didactică și pedagogică, 1968.

Rabega, Constantin, **Familia halogenilor,** București, Editura științifică, 1967.

Rabega, Constantin, **Chimie generală,** București, Editura didactică și pedagogică, 1970.

A

Abraziv 170
Acetat de argint 192
— — cupru 191
— — plumb (II) 176
— — — (IV) 177
Acetoarsenit de cupru (verde de Paris) 191
Acheson, procedeu 123
Acid argininfosforic 116
— arsenic 22
— arsenos 22
— a-stanic 175
— azothidric 95
— azotic 92
— azotos 92, 100, 101
— bromhidric 33
— bromic 43
— b-stanic (metastanic) 175
— carbonic 129
— clorhidric 18, 31
— cloric 34, 41
— cloros 34, 40
— creatinfosforic 116
— de camere 82
— — turn 81
— dimezoperiodic 44
— disilicic 134
— fluorhidric 19, 29
— fosforos 93
— hexacloroplatinic 105 146
Acid hexaclorostanic 174
— hexafluorosilicic 29, 134
— hipobromos 43
— hipocloros 21, 36, 38
— hipofosforic 113
— hipoiodos 43
— iodhidric 34
— iodic 43
— kriptic 16
— metafosforic 113
— metafosforos 113
— metaperiodic 44
— mezoperiodic 44
— nitrozilsulfuric 81, 82
— ortofosforic 93, 113, 114
— ortoperiodic 44
— ortosilicic 134
— paraperiodic 44
— percloric 34, 42
— peroxodifosforic 114
— peroxodisulfuric 65
— peroxomonofosforic 114
— peroxomonosulfuric **(Caro)** 65
— pirofosforic 113, 115
— pirofosforos 113
— selenhidric 87
— selenic 86
— selenos 86
— sulfhidric (v. apă de hidrogen sulfurat)
— sulfuric 78, 80

Acid sulfuros 79
— teluric 87
— teluros 87
— tetracloroauric 105, 146, 194
— tetraclorocupric 189
— tiosulfuric 53, 83
— trisilicic 134
Acvamarin 160
Addison, boala 45
Aer de heliu 12
Alabastru 160
Alame 186
Alaun ordinar (piatră acră) 172
Alaun de fier și amoniu 184
— — — — potasiu 184
Albastru de Berlin (Prusia) 183
Albastru lui **Turnbull** 184
Albită 134, 168
Aliaj 151
Aliaj eutectic 152
Alitare 148, 170
Aluminotermie 169
Aluminiu 166, 167
Amalgam 198
Ambligonită 153
Amestec sulfonitric 106
Amfiprotic 30
Amidură de argint 98
— — plumb 98
— — sodiu 98
Amofos 118
Amonal 170
Amoniac 95, 109
Anaclorhidrie (achilie) 46
Anhidrită 68, 160
Anortită 134, 168
Antimoniu (v. stibiu)
Antracit 124
Apă biostructurată 61
— calcaroasă 62
— de brom 24
— — clor 21
— — cristalizare 61
— — hidrogen sulfurat 72
— — sondă 19, 26
— — var 93, 163
— dură 62
— freatică 62
— legată 61
— liberă 61
— meteorică 61
— minerală 64
— oxigenată (peroxid de dihidrogen) 65
— pură 65
— regală 105, 146
— selenitoasă 62
Aragonită 160
Argentită 149, 185
Argilă 130, 168
Argint 184
Argon 15
Arsen 92
Arsonval, Arsène d' 2
Astatin 18
Astatinură de argint 18
Aurat de potasiu 193
Aurați 193
Aventurin 132
Azot, circuit în natură 106
Azotat de amoniu 95, 108
— — argint 192
— — iodil 44
— — litiu 157
— — potasiu 108, 159

Azotat de sodiu 102, 108, 157, 158
Azotobacter 107
Azurită 185

B

Bacterii de desaminare 108
— denitrifiante 108
— nitrifiante 108
BAL (v. 2, 3-dimercaptopropanol)
Balard, A.J 18
Baritină 68, 161
Bariu 160
Bartlett, N. 16
Bauxită 168
Bayer, procedeu 168
Beril 160
Beriliu 160
Berthelot, Marcellin 6
Bessemer, procedeu 180
Beton 137
— armat 137
Bethe, Hans Albrecht, ciclu 1
Bismut 93
Blendă 68, 94, 149, 195
Borax 157, 159
Bort 123
Brom 18, 24
Bromcarnalită 18
Bromism 46
Bromură de argint 191
— — benzil 26
— — deuteriu 9
— — fosfoniu 112
— — metil 161
— — metilmagneziu 161
— — potasiu 19
Bromură de sodiu 19, 158
Bronzuri 173, 187
— de aluminiu 187

C

Cadmiu 195
Cainită 153
Cailletet, L 2
Calamină 196
Calcar 130
Calcedonie 130
Calcită 149, 160
Calciu 160
Calcogen 52
Calcopirită 68, 94, 149, 185
Calcozină 185
Cameră de desprăfuire 80
Caolin 135, 168
Caolinită 135, 168
Caolinizare 135
Carbamat de amoniu 99
Carbon 122
— negru 124
Carbonado 123
Carbonat acid de amoniu 109
— — — calciu 62
— — — sodiu 157, 158
— de amoniu 99
— — calciu 162
— — cupru bazic (cocleală) 186
— — fier (sideroză) 180
— — litiu 157
— — potasiu (potasă) 159
— — sodiu (sodă) 158

Carbonat dublu de calciu şi magneziu (dolomită) 160
Carbonili 127
Carboxihemoglobină 127
Carbură de aluminiu 169
— — bor 123
— — calciu (carbid) 95
Carnalită 18, 153, 164
Caseină 116
Casiterită 149, 173, 174
Catalază 65
— salivară 65
— sanghină 65
Cărbune brun 124
— de lemn 124
— — oase 124
Cărbuni de pămînt 122
Cefaline 116
Celestină (sulfat de stronţiu) 68, 161
Celsian 134, 167
Celuloză 122
Cementită 181
Ceruză 199
Cesiu 153
Cianamidă de calciu (varazot) 95, 109
Cianură de argint (I) 192
— — aur (III) 194
— — cupru (I) 188
— — — (II) 191
— — potasiu 159
Ciment aluminos 137
— de zgură 137
— portland 137
Cinabru 149, 196
Citrin 132
Ciumă a staniului 173
Cleveită 11
Clincher 137
Clor 18
Clorapatită 109
Clorat de potasiu 41
— — sodiu 41
Clorhidrat de hidroxilamină 40
Cloropicrină 24
Cloroză 182
Clorură amidomercurică 203
Clorură de amoniu 95, 99
— — argint (I) 191
— — aur (I) 193
— — aur (III) 105, 146, 193
— — cupru (I) 188
— — (II) 189
— — deuteriu 9
— — fier (II) 182
— — — (III) 183
— — fosfoniu 112
— — litiu 157
— — nitrozil 105
— — platină (IV) 105, 146
— — potasiu 157
— — staniu (II) 173
— — — (IV) 174
— — tetradeuteriuazot 10
— — var 39
Cocs 124
Compuşi dimercurici 202
— intermetalici 152
— mercurici 202, 203
Conductivitate electrică 143
— termică 143
Constantan 187
Convertizoare 180

Coroziune a metalelor şi aliajelor 146
Coroziune chimică 146
— electrochimică 146
Cositorire 148
Courtois, B. 18
Cretă 160
Criolită 18, 29, 168
Cristal 136
Cristalite 152
Cristalohidrat 15
Cristobalită 132
Cromat de plumb (II) 176
Cuarţ (v. dioxid de siliciu)
— fumuriu (brun) 132
Curie M. şi **P.** 88
Curie, punct 181

D

Davy, H. 161
Decoxid tetrafosforic (anhidridă fosforică) 110, 113
Dedurizare a apei 63
Deuteriu atomic 9
Deuteroxid de litiu 10
Deville, suflător 4
Dewar, James 2
Dewarda, aliaj 187
Diamant 122
Diatomit 130
Diazotat de cadmiu 204
— — calciu 109
— — plumb 176
Diazotat dimercuric 203
— mercuric 203, 205
Dibromindigo 26, 46
Dibromură de magneziu 19
Diclor 24
Diclordifeniltricloretan (D.D.T) 24
Diclorit de bariu 40
Diclorură de calciu 164
— — carbonil (fosgen) 22, 24, 125
— — magneziu 21, 164
— — plumb 175
— — sulfuril 23
— — zinc 200.
— dimercurică (calomel) 202
— mercurică (sublimat corosiv) 204
Dicromat dipotasic 20
Dideuteriu 9
Dideuterură de oxigen 9
— — sulf 10
Difluorură de calciu 164
— — dioxigen (dioxid de difluor) 35
— — oxigen (monoxid de difluor) 35
— — potasiu şi hidrogen (hidrofluorură de potasiu) 19
Difluorură de trioxigen (trioxid de difluor) 36
— — tetroxigen (tetroxid de difluor) 36
Difosfină (hidrogen fosforat lichid) 112
Difosfură tricalcică 111
Dihidrogen 3, 95
Dihidroxid de bariu 163
— — beriliu 163
— — cadmiu 200
— — calciu 163
— — magneziu 163
— — plumb 176

Dihidroxid de stronțiu 163
— — zinc 199
— tetramminocupric (reactiv **Schweizer**) 189
2, 3-dimercaptopropanol (dimercaprol) 198
Dimetildiclorsilan 131
Dimetilsilandiol 131
Dioxid de azot (hipoazotidă) 100
— — diazot (oxid de azot) 100
— — brom 43
— — carbon 122, 125, 128
— — clor 36
— — selen 87
— — siliciu (silice) 130, 132
— — sulf 68, 75
— — telur 37
— tricarbonic 125
Disilan 131
Disilicați 134
Disiloxan 131
Distrofie endemică tireopată (D.E.T) 48
Duraluminiu 162
Duritate a apei 62

E

Emailare 148, 175
Emeri (șmirghel) 170
Eozină (tetrabromfluoresceină) 26
Esență de terebentină 22
Exoftalmie 47
Extinctor 129

F

Fehling, reactiv 187
Feldspat 134, 167
Fenomen carstic 62
Fenoplaste 64
Feromangan 180
Fier 148, 180
Filieră 143
Flint 136
Flotație 149
Fluor 18, 19
Fluorapatită 44, 109
Fluorizare 45
Fluoroză 44
Fluorură de argint (II) 192
— — sodiu 158
Fonte 148, 180
Forme enantiotrope 70
Fosfat de iod 44
— tetraacid de calciu 116
— triargentic 192
— tricalcic 116
Fosfatare 115, 148
Fosfatide 116
Fosfați 115
Fosfați precipitați 118
Fosfină (hidrogen fosforat gazos) 112
Fosfiți 114
Fosfor alb 109, 110
— roșu 110
— roșu-deschis 110
— negru 110
— violet 110
Fosforescență 110
Fosforite 110, 161
Fosfuri 111
Fotosinteză 59

Franciu 153
Frasch, procedeu 69
Friedel — Crafts, reacția 171
Fructoză 122
Furnal (cuptor înalt) 150, 180

G

Galenă 68, 149, 175
Galvanizare 147
Gangă (steril) 149
Gaz de aer (de generator) 128
— — apă 128
— — cocserie 236, 263
— — luminat 236, 263
— — sinteză 128
Gaz monoatomic (rar, aerogen) 16
Geiger-Müller, contor 47
Ghips 68, 160, 164
Glauber J.R 31, 153
Glucoză 122
Gneis 132
Grafit 122, 123
— de retortă 124
Granit 132
Grignard, compuși 161

H

Hakofos 118
Halogen 18
Halogenuri de argint (I) 191
— — potasiu 159
— — sodiu 157
Heliu 1, 11
Hemocianină 191
Hemoglobină 191
Heptoxid de diclor 38
— — disulf 75
Hexacianoferat (II) de potasiu 41, 159, 184
— (III) de potasiu 41, 159, 184
Hexaclorciclohexan (H.C.H) 24
Hexacloroplumbat de potasiu 177
Hexaclorostanat de amoniu (sare pink) 174
Hexafluoroplatinat de xenon 16
Hexafluorură de xenon 16
Hexahidroxoantimonat de potasiu 159
Hexahidroxoplumbat de potasiu 176
Hexahidroxostanat de potasiu 175
Hexammine 162
Hexanitrocobaltat de potasiu 159
Hexasilan 131
Hexoxid de diclor 37
Hexoxid tetrafosforic (anhidridă fosforoasă) 113
Hidrargirism 198
Hidrat de amoniac 98
Hidrazină 95
Hidrodeuterură de oxigen 10
Hidrogen 1
— sulfurat (monosulfan) 68, 72
Hidrogeni polisulfurați (polisulfani) 72

Hidrogenocarbonat de sodiu (v. carbonat acid de sodiu)
Hidrogenocarbonat de fier 183
Hidrolit 2
Hidronaliu 170
Hidroperoxid 67
Hidroxid de amoniu 97
— — aur (III) (acid auric) 193
— — fier (III) 183
— — plumb (II) 176
— — potasiu (potasă caustică) 157
— — sodiu (sodă caustică) 157
— — staniu (II)
— — tritiu 11
Hidroxilamină 95
Hidroxilapatită 44, 110
Hidroximetan-sulfinat de sodiu (rongalită) 198
Hidroxizi ai metalelor alcaline 157
— — — alcalino-pământoase 162
Hidroxoplumbați 176
Hidroxostanați 175
Hidroxostaniți 173
Hidrură de deuteriu 9
Hidruri interstițiale 6
— ionice 6
— moleculare6
Hiperclorhidrie 46
Hiperoxid de potasiu 156
Hiperoxizi 156
Hipertiroidism 47
Hipocloremie 45
Hipoclorhidrie 46
Hipoclorit de potasiu 39
Hipoclorit de sodiu 39
Hipotiroidism 47
Hîrtie iodamidonată 55
Hormon tireotrop 47
Huilă grasă 124
— slabă 124

I

Incarbonizare 124
Îngrășăminte 115
— cu azot 108
— — fosfor 116
— — potasiu 159
— — mixte 117, 118
— mixte 117, 118
Iod 18
Iodat de iodil 44
— — sodiu 19, 26
Iodometrie 27, 29
Iodură de argint 191
— — aur 193
— — fosfoniu 112
— — potasiu 19, 34
— — sodiu 26, 158
Ion amoniu 99
— fosfit 114
Ion hexacianoferat (II) 183
— — (III) 184
— hexaclorostanic 174
— hexahidroxostanic 175
— hexamminocobalt (III) 98
— sulfat 83
— tetracloroplumbic175
— tetraaminocupric 190
— tiosulfat 85
Iperită 24, 40

Izoelectronic (izoster) 95
Izvor acid simplu 64
— alcalin 64
— amar 64
— arsenical 64
— carbonic 64
— feruginos 64
— iodurat 64
— sulfuros 64

J

Javel, apă de 39

K

Keesom, V.H. 12
Kerargirită 18
Kieserită 160
Kimberlită 123
Kipp, aparat 5
Klaproth, Martin, Heinrich 87
Kriptat de bariu 16
Kripton 16

L

Labarraque, apă 39
Laminare 148
Laminor 143
Langmuir, suflător 4
Lapte de var 163
Lavoisier, Antoine, Laurent 93
Leblanc, procedeu 158
Legătură peroxo 66
Leunofos 118
Liant 136
Lignit 64, 124
Litargă 176
Litiu 153
Litopon 199
Lut 135

M

Malachită 185
Magnaliu 162
Magnetită 149, 180
Magnezită 128, 149, 160
Marmură 128, 160
Marnă 135
Masicot 176
Mercaptan (tiol) 68
Mercur (hidrargir) 195
Metacinabarită 205
Metal electron 162
Metale albe 142
— alcaline 144, 153
— alcalino-pămîntoase 144, 160
— colorate 142
— deformabile (elastice) 144
— diamagnetice 144
— ductile 143
— dure (casante) 143
— feromagnetice 144
— grele 143
— greu fuzibile 143
— inoxidabile 146
— malcabile 143
— moi 143
— nedeformabile (plastice) 144
— negre 142

— nobile (v. metale inoxidabile)
— paramagnetice 143
Metale supraconductibile 141, 178
— tranziționale 141, 178
— ușoare 143
— uzuale 146
Metalizare 147
Metalografie 152
Metasilicați 134
Micașisturi 132
Mineral 149
Minereu monometalic 149
— polimetalic 149
Miniu 177
Mofetă 128
Mohs, scară 123
Monazită 11
Monoclorsilan 131
Monohidrat al acidului percloric (perclorat de hidroniu) 42
Monosilan 131
Monoxid de diclor (anhidridă hipocloroasă 36
Monoxid de disulf 75
— — sulf 75

N

Nefelin 134
Negru animal 124
— de fum 124
Neon 15
Nessler, reactiv 34, 99 204
Nichelină 187
Nitrocalcar 108
Nitrofoska 118
Nitrosomonas 107, 108
Nitrură de aluminiu 169
Nostoc 107
Noyes R.M 16

O

Octafluorură de xenon 16
Opal 130, 133
— nobil 133
Ortoclaz 134, 167
Ortodeuteriu 9
Ortohidrogen 3
Ortosilicați 134
Ortotritiu 11
Oțeluri 148, 180
Oțeluri speciale 147, 182
Oxid acid (anhidridă acidă) 60
— bazic (anhidridă bazică) 60
— de argint (I) 191
— — — (II) 192
— — aur (I) 193
— — — (III) 193
— — cadmiu 200
— — calciu 132
— — carbon 125
— — cupru (I) 137, 187
— — — (II) 138, 187, 188
— — dibrom 43
— — fier (III) (hematit) 138, 180
— — — — (oligist) 180
— — — — (ocru roșu) 180
— — — — monohidrat

(limonită, ocru galben) 180
Oxid de magneziu (magnesie usta) 162
Oxid de zinc (alb de zinc) 199
Oxid dilitic 155
— dimercuric 202
— disodic 155
— mercuric 203
Oxidare 58
Oxitetrafluorură de xenon 16
Oxigen atomic 59
Oxigenoterapie 127
Oxihemoglobină 127
Oxihidroxid de aluminiu (v. bauxită)
Ozon (trioxigen) 54

P

Paradeuteriu 9
Parahidrogen 3
Paratritiu 11
Pasivitate 106
Pasivizare 105
Pasivizator 147, 149
Pauling, Linus 41, 58, 71
Pentacarbonil de fier 127
— — molibden 127
Pentasilan 131
Pantoxid de diazot (anhidridă azotică) 191
Pentoxid de diiod (anhidridă iodică) 43
Pentoxid de difosfor (v. decoxid tetrafosforic)
Pepsină 31
Perclorat de deuteriu 10
— — potasiu 42
Periclas 162
Permutiți 64, 136
Peroxid de bariu 65
— dipotasic 67, 156
— disodic 67, 155, 156
Peroxizi ai metalelor alcaline 156
Peroxizi ai metalelor alcalino-pământoase 162
Pesticide (insecto-fungicide) 24
Piatră de cazan 62
— — var 128, 160
Pirită 68, 94
— cupriferă 185
Piroluzită 149
Pirosulfiți 79
Placare 148
Plasmopora viței-de-vie (mana) 190
Plasticitate a unor metale 144
Plumbare 148
Plumb moale 175
— tare 175
Polisilicați 134
Polisiloxani (siliconi) 131
Polisulfuri de sodiu 74
Poloniu 52, 88
Pompă de iod 48
Poni, Petru 119
Priestley, Joseph 93
Procedeu cu calcheroni 68
— — nitroză 80
— de contact 80
Protamine 68
Proteine 68, 122
Protiu 8

R

Radioiodocaptare 47
Radiu 160
— G (v. plumb)
Radon 17
Raman, C. V 42
Ramsay, William 11, 15
Rayleigh, J W. 15
Raticid 112
Reacție xantoproteică 106
Rhisobium 107
Rocă 149
Rubidiu 153
Rubin 170

S

Safir 170
Salpetru de Chile 19, 108, 153
Sare gemă 18, 153, 157
Saturnism 175
Scheele, K.W. 18, 93
Schimbător de căldură 80
— — ioni 64, 135
Segré, Emilio 18
Seignette, sare 159, 187
Selen 52, 86
Selen amorf 86
— cenușiu 86
— roșu 86
— sticlos 86
Selenați 87
Semiconductor 86, 131
Seria de activitate a metalelor 1, 144
Sfingomieline 116
Sidot, blendă 199
Siemens-Martin, cuptor 118, 136
Silani 131
Silex (cremene) 133
Silicați 130
Siliciere 148
Siliciu 122, 130
Silumin 170
Silvanită 87, 185
Silvină 18, 153
Silvinită 18, 153
Sită moleculară 135
Smaragd 160
Smithsonită 195
Solvay, procedeu 98, 158
Spodumen 153
Spumant 150
Staniu 122, 173
Steag de fosfor 111
Stibină 149
Stibiu 92
Sticlă de Jena 136
— Duran 136
— Pirex 136
— solubilă 136
Stras 136
Strat fluidizat 75
Stronțianită 161
Stronțiu 160
Sulf 52, 68
Sulf macromolecular 70
— monoclinic 70
— octoatomic 70
— plastic 70
— rombic 70
— tetraatomic 70
Sulfat de amoniu 99, 109
— — cadmiu 201
— — cupru (II)

pentahidrat (piatră vînătă) 189
Sulfat de dideuteriu 10
— — diiodil 44
— — fier (III) 184
— — litiu 157
— — magneziu monohidrat 164
— — — heptahidrat 164
— — plumb (II) 176
— — — (IV) 177
— — zinc heptahidrat 200
— diargentic 192
— disodic decahidrat 153, 158
Sulfat dublu de fier și amoniu hexahidrat (sare **Mohr**) 182
Sulfat dublu de potasiu și aluminiu dodecahidrat (v. alaun ordinar, piatră acră)
Sulfocianură (rodanură) de cupru (I) 188
Sulfocianură (rodanură) de fier (III) 184
Sulfură de astatin 18
— — cadmiu (galben de cadmiu) 201
Sulfură de carbonil 126
— — staniu (II) 174
— — zinc 199
— diargentică 73, 192
Superfosfat amonizat 118
— concentrat (triplu) 117
— simplu 117
Supraconductibilitate 143

Ș

Șamotă 136
Ședită 42

T

Tartrat acid de potasiu 159
— mixt de potasiu și sodiu (v. stare **Seignette**)
Tartrat neutru de potasiu 159
Teclu, Nicolae, lampă 54
— —, ozonizator 54
Telur amorf 87
— metalic 87
Teluraţi 87
Teluriți 87
Tenorită 188
Termocromare 148
Termofosfaţi 117
Tetracarbonil de nichel 127
Tetracianocuprat de potasiu 191
Tetracloroaurat de sodiu (sare de aur) 194
Tetraclorocuprat de cupru 189
Tetraclorură de plumb 177
Tetraetilplumb 177
Tetrafluorură de kripton 16
— — siliciu 134
— — xenon 16
Tetrahidroxoaluminat de sodiu 168, 170
Tetrahidroxoberilaţi 163
Tetrahidroxoferat de sodiu 182
Tetraiodomercurat de potasiu (v. reactiv **Nessler**)
Tetrasilan 131
Tetrationat de sodiu 29, 85

Tetroxid de sulf 75
— — xenon 16
Thomas, făină (zgură) 181
— procedeu 180, 181
Thorianită 11
Tinctură de iod 27
Tioeter 68
Tiostanat de amoniu 174
Tiosulfat de sodiu (anticlor) 24, 85, 157
Topaz 170
Triacetat de aluminiu 173
— — iod 44
Triclorură de aluminiu 171
Trideuterură de azot 10
Tridimită 132
Trifluorură de aluminiu 171
Trihidroxid de aluminiu (hidrargilită) 168, 171
Trihidroxoberilați 163
Triiodat de iod 44
Trioxid de brom 43
— — diazot 100
— — fosfor (v. hexoxid tetrafosforic)
— — sulf 78
— — xenon 16
Triperclorat de iod 44
Trisulfat dialuminic octadecahidrat 172
Trisilan 131
Tritiu 8, 11
Tritură de hidrogen 11
— — litiu 11
Turbă 64, 124
Turn de absorbție **(Gay-Lussac)** 81, 82
Turn de purificare 80
— — uscare 80
— **Glover** 81, 82

U

Uleiuri siliconice 132
Uree 109

V

Vas **d'Arsonval-Dewar** 2
Vitelină 116
Viteză de coroziune 148
Volta Alessandro 145

W

Weston, element galvanic normal 198
Wilemită 196
Witerită 149, 161
Wurtzită 199

X

Xenon 16

Z

Zahăr 122
Zăpadă carbonică 128
Zeamă cuprocalcică (bordeleză) 190
Zeoliți (aluminați de sodiu hidratați naturali) 63, 135
Zinc 195
Zincare 148, 200
Zincografie 106, 198

A

Acetal 304
Acetanilină (acetanilidă) 343, 344
Acetat de amil 329
— — n-butil 329
— — etil 329
Acetilenă (etină) 255
Acetilendiolat de potasiu (v. potasiu-carbonil)
Acetilură de argint 258
— — cupru (I) 258
— disodică 258
— monosodică 258
Acetiluree 328
Acetiluri 258
Acetofenonă 301, 309
Acetonă 228, 258, 309
Acid acetic 315, 316
— acetilsalicilic (aspirină) 358, 359
— acrilic 287, 317
— adenozintrifosforic 364
— adipic 237, 340
— aminoacetic (glicocol) 362, 363
— aminoglutaric (glutamic) 365, 366
— aminopropionic (v. α- și β-alanină)
— aminosuccinic (aspartic) 365
— antranilic 369
— Acid argininfosforic 368
— ascorbic (vitamină C) 388
— benzoic 307, 317
— butiric 316
— caprilic 315, 316
— caprinic 315, 316
— capronic 315, 316
— carbamic 325
— cianacetic 318
— cianic 326, 327
— citric 318, 355, 357
— condroitinsulfuric 400
— creatinfosforic 364
— dehidroascorbic 389
— dezoxiribonucleic (A D N) 379, 382, 383
— difenic 273
— digalic 358, 360
— elaidic 317
— formic 315
— ftalic 319
— fumaric 320
— galic 358, 359
— gliceric 355
— glicolic 354, 390
— gluconic 390
— glucozaharic 394
— glucuronic 394
— hipuric 364
— izobutiric 316
— izoftalic 319
— izovalerianic 316
— lactic 354

Acid lauric 312, 315, 316
— levulic 395
— linolenic 332
— maleic 319
— malic 355
— malonic 317
— mandelic 355
— melitic 319
— metacrilic 317
— metilguanidilacetic 364
— naftalinsulfonic 271
— nitroftalic 270
— oleic 317
— ortoftalic 270
— ortosulfobenzoic 348
— oxalic 317
— palmitic 315, 316
— paraaminobenzoic 369
— paraaminosalicilic 359
— pelargonic 315, 316
— picric (trinitrofenol) 295
— pimelic 237
— propionic 312
— ribonucleic mesager (**A R N**$_m$) 379
— ribonucleic ribozomal (**A R N**$_r$) 379
— ribonucleic de transfer (**A R N**$_t$) 379
— ricinoleic 355
— salicilic 358
— stearic 315, 316
— succinic 317, 318
— tartric 355
— tereftalic 319
— tricarbalilic 318
— trihidroxibutiric 390
Acizi-alcooli 354
Acizi aldonici 355
Acizi butirici 315
— crotonici 317
Acizi-fenoli 354, 358
— grași 312
— monocarboxilici 311
— nucleici 379
— policarboxilici 317
— tricarboxilici 318
Acrilonitril 254, 352
Acrodextrine 410
Adenină 379
Adonitol 290
Adrenalină 344
Agent cation-activ (săpun invers) 335
Albumine 373
Alcadiene 247
Alcani (parafine) 232, 234
Alchene (olefine) 241
Alchine 255
Alchine acide 255
— neutre 255
Alcool alilic 287
— benzilic 281, 307
— butilic normal 286
— — secundar 286
— — terțiar 286
— izobutilic 286
— polivinilic 288, 291
— vinilic 254, 292
Alcooli monohidoxilici 281
— polihidoxilici 281, 287
— primari 283, 284
— secundai 283, 284
— terțiari 283
Alcoxid 283
Aldehidă acetică 254, 301
— acrilică 287, 308, 309

Aldehidă benzoică 301, 306, 307, 308
— cinamică 306
— crotonică 306
— formică 301, 308
— hidroxibutirică 306
Aldehide alifatice 301
— aromatice 301
Aldohexoze 389, 398
Aldolizare 306
Aldopentoze 398
Aldoze 389
Aldoxime 305
Aldrin 279
Alfaalanină 364
Alfametilstiren 254
Alfanaftilamină 269, 345
Alfanaftilsulfonat de sodiu 293
Alfanaftol 293
Alfanitronaftalină 269
Alizarină 272, 310
Amestec racemic 225
— sulfonitric 337
Amfioni 361
— macromoleculari 373
Amide alifatice 346
— aromatice 346
— disubstituite 346
— monosubstituite 346
— primare 346
— secundare (imide) 346
— terţiare 346
Amidon (amil) 390, 399, 407
Amigdalină 328, 351
Amilodextrine 410
Amiloză 409
Amine alifatice 340
— aromatice 340
— primare 340
Amine secundare 340
— terţiare 340
Aminoacizi 360
— esenţiali 361
Aminobenzen (anilină) 343, 344
Anaforeză 374
Anestezină 370
Anhidridă acetică 322
— acetoformică 322
— benzoică 322
— ftalică 322
— maleică 249, 320, 322
— succinică 322
— tetrahidroftalică 4249
Anhidride acide 321, 322
Anomerie (mutarotaţie) 391
Anserină 371
Antracen (antren) 271
Antrachinonă (antrendionă) 272, 302, 310
Arabani 411
Arabinoze 398
Arabitoli 290
Aragaz 236, 275
Arene monociclice 265
— policiclice 267
Arginază 368
Arginină 368
Asfalt (bitum) 275
Avitaminoze 383
Azobenzen 339
Azotaţi de celuloză 411
Azoxibenzen 339

B

Bachelită 285, 308
Baze azotate 379
— pirimidinice 379
— purinice 379

Beckmann, E, transpoziţie intramoleculară 350
Benzalacetonă 307
Benzen (fen) 265
Benzidină 300, 339
Benzină sintetică 234
Benzine 275
Benzofenonă 301
Bergius, F, procedeu 234
Beri-beri 387
Berthelot, M. 216
— — metoda 316, 390
Berzelius, J.J 215, 216
Betaalanină 364
Betacaroten 251, 383
Betanaftalinsulfonat de sodiu 293
Betanaftol 293
Biligrafin 280
Biot, J B. 224
Biuret, reacţia 328
Bromoform 280
Bromură de fenil 299
— — metil 277
Butadienă (divinil, eritren) 247
Butan 235, 236
Butandiol (gammaglicol) 288
Butandinitril 353
Butanonă 228, 301
Butenă 241
Butină-1 (etiletină) 255
Butină-2 (dimetiletină) 255
Butlerov, A M., teoria 216

C

Cannizzaro, Stanislao 216, 307
Caprolactamă 350
Carbamat de amoniu 326
— — etil (uretan) 326
Carbon cuaternar 218
— primar 217
— secundar 218
— terţiar 218
Carbonat de etil 325
— — fenil 325
— — metil 325
— — potasiu şi etil 325
Carothers, W.A 349
Caseină 378
Cataforeză 374
Catalază 378
Cauciuc natural (cispoliizoprenic) 252, 253
Cauciuc natural (transpoliizoprenic) 253
Cauciuc sintetic butadienalfa-metilstirenic 254
Cauciuc sintetic polibutadienic 253
Cauciuc sintetic policloroprenic (neopren) 254
Cauciuc nitril **(Buna N,** cauciuc **SKN)** 352
Celobiază 403
Celobioză 399 402 403
Celulază 403
Celuloză 286, 373, 390, 399, 410
Cerezină 275
Cetohexoză 389
Cetone alifatice 301
— aromatice 301
— mixte 301
Cetoxime 305
Cetoze 389, 398
Chihlimbar (succinum) 318
Chinitoli 289, 291

Chinolină 274
Chitină 400
Chitinază 400
Chitozamină (glucozamină) 400
Cianat de amoniu 327
Cianetanol 352
Cianhidrine 304
Cianhidrol, metoda cu 361
Cianuri 351
Cicladiene 247, 249
Ciclani (cicloalcani, cicloparafine) 236
Ciclene 231
Ciclobutadienă 262
Ciclobutan 239
Ciclohexadienă 250
Ciclohexan 238
Ciclohexanonă 237, 240, 350
Ciclooctatetraenă 257, 262
Ciclopentadienă 250
Ciclopentan 238
Ciclopentanonă 237
Ciclopropan 236, 238, 239
Ciclu chelatic 358
Cifră octanică 276
Cisteină, 366
Cistină 367
Citocromi 378
Citocromoxidază (ferment respirator roşu **Warburg**) 378
Citozină 379
Citrat tripotasic 358
— trisodic 358
— de calciu 358
— — magneziu 358
Clei de cazeină 378
Clemmensen, metoda 237
Cloramfenicol (cloromicetină) 280
Cloroform 277, 280
Cloroformiat de etil 325
— — metil 325
Cloromotorină 275
Cloropren (2-clorbutadienă) 248, 257
Clorhidrat de dimetiloxoniu 300
Clorură de acetil 321
— — alil 287, 289
— — benzoil 321
— — carbamil 324, 326
— — ftalil 321
— — metil 277
— — metilen 277
— — oxalil 321
— — vinil 258 278
Cloruri acide 321
Colagen 372
Complex al vitaminelor **B** 386
Compuşi bisulfitici 304
Condrozamină 400
Conjugare izovalentă 336
Constantă de aciditate 314
— — bazicitate 342
— termodinamică de aciditate 314
Cooper, A.S 216
Copolimerizare 254
Coronen (hexabenzobenzen) 274
Corticotropină (hormon adreno-corticotrop, **A C T H**) 371
Cracare 235, 276
Crezoli 296
Crezol brut 296
Crotonizare 306

D

Davisson, P.F. 383
Debye, P. și Hückel, E., teoria 314, 342
Decalină 270
Decan 232
Decarboxilare 238
Deltaglicol 288
Deltalactamă 362
Dermatol 359
Detergent 334
Detonație (ciocănire a motorului) 275
Dextrine 410
Dezoxiriboză 379, 398
Diabet zaharat 399
Diacetil (dimetilglioxal) 301
Diaforaze I și II 387
Dialdehide 301
Diamine 340
Diaminobutan (putrescină) 340
Diaminohexan 349
Diaminopentan (cadaverină) 340
Diastază (amilază) 286
Diazotare, metoda 301, 344
Dibenzantracen 273
Dicetone alifatice 301
— aromatice (cinone) 302
Dicetopiperazine 362
Dicloracetonă simetrică 308
Diclordifeniltricloretan **(D D T)** 279
Diclornaftalină 270
Diclorură de viniliden 278
Dieldrin 279
Diels, O și Alder K. sinteza 249
Dietileter 299, 300
Difenil 267, 268
Difeniletan simetric 272
Difenileter 299
Difenoli 297
Difulminat mercuric 290
Digliceride 330
Dihidrofenazină 345
Dimetilamină 344
Dimetilbenzeni (xileni) 265, 266
Dimetileter 299
Dimetilfulvenă 251
Dimetilpropanol 287
Dinamita 290
Dinitrobenzen 337
Dinitrotoluen 338
Diol monocarbonic 302
Dioli (glicoli) 288
Dioze 389
Dipeptide 370
Dizaharide 390, 401
Dodecan 232
Dulcitol inactiv 291
Duren 267

E

Edeleanu, Lazăr, procedeu 233
Efect de conjugare 262
Eicosan 232
Emplastru 334
Emulgator 291, 335

Enoli 292
Enzime 372, 373
Ergosterol 384
Eritritol 226, 288, 290
Eritrodextrine 410
Erlenmeyer, E. 269
Esență artificială de rom 329
— de ananas 329
— — iasomie 329
— — mere 329
— — pere 329
Ester simplu 329
— **Cori** 400
— **Harden-Young** 401
— mixt 329
— mineral 284
— **Neuberg** 401
— **Robinson** 400
Esterificare 328
Etan 235
Etanal (v. aldehida acetică
Etandial (glioxal) 301
Etandiol (alfaglicol) 288
Etandinitril (dinitril al acidului oxalic, cianogen) 353
Etanol 283, 285
Etenă (etilenă) 241, 246
Eter dimetilic al pirocatehinei (veratrol) 300
Eter monometilic al pirocatehinei (guaiacol) 300
Etilbenzen 264
Etilfenileter (fenetol) 300
Etilizonitril (etilcarbilamină) 353
Etină (v. acetilenă)
Exponent de aciditate 314

F

Feculă 408
Fehling, reacția 307, reactiv 398
Fenantren 271, 272
Fenantrenchinonă 273
Fenazină 345
Fenilalanină 365
Fenilendiamine 345
Fenilhidrazină 305, 396
Fenilhidrazonă 305, 396
Fenilhidroxilamină 338
Fenol 292, 295, 344
Fenoli monohidroxilici 292 295
— polihidroxilici 292
Fenoloxidaze 378
Fenoxid 293
Ferment galben **Warburg** 387
Fibre (rășini) poliamidice 349
Fibrinogen 373
Fibroină 372
Filodienă 249
Fischer, E 216, 397
Fischer, E și Tropsch, H., procedeu 234
Fitină 292
Fitol 249, 287
Fitoporfirine 274
Fittig-Wurtz, metoda 265
Fixanol 335
Flavin-adenin- dinucleotid **(F A D)** 387
Flavoproteine 387
Floroglucină 297
Fluoren 269
Fluoroplaste 277

Fluorurare 277
Fluorură de vinil 278
Forme enantiomorfe (enantiomeri) 225
Formol (formalină) 308
Fosfoproteide 375
Fotosinteză 389
Frankland, S metoda 233
Freoni 277
Friedel-Crafts, metoda 264
Fructoză 389, 399
Fulvene 250
Funk, Casimir 383
Furan 261
Furfurol 395

G

Galactani 411
Galactoză 389, 398
Galalită 308
Gammahexaclorciclohexan (**H C H**, gamexan) 279
Gammalactamă 362
Gammahidroxid dialuminic (γ-Al_2O_3) 263
Gaz de sinteză 285
Gazolină 274
Genţiobioză 355
Gliceride mixte 330
— simple 330
Glicerină (propantriol) 288 289 290
Glicogen 390 399, 410
Glicozurie 399
Gliptali 290
Globine 374, 376
Globuline 373
Glucagon 371
Glucani 406
Glucide (zaharide, zaharuri) 389
Glucoproteide 375
Glucoză 389, 398 399
Glutation 371
Graebe, G şi **Liebermann, K.** sinteza alizarinei 272
Grignard, V compuşi 233, 282
— — metodă 233
Guanină 379
Gutowki, H.S 347

H

Harries, G 253
Hartley, G.S 333
Haworth, W.N. formule perspectivice 392
Hem 376
Hemiceluloze 411
Hemimeliten 266
Hemină 376
Hemocianine 378
Hemoglobine 376
Heptan 232, 276
Heterociclu borazolic 261
— furanic 261
— piridinic 261
— pirimidinic 261
— pirolic 261
— tiofenic 261
Hexadecan 232
Hexahidroxibenzen 297
Hexan 235
Hexifenil 267, 268
Hexitoli 288 , 290
Hexozani 411
Hexoze 389, 390
Hidrat de cloral 280
Hidrazină 305

Hidrazobenzen 339
Hidrazone 305
Hidrochinonă 291, 297
Hidrogenare catalitică 233, 331
Hidroperoxid de ciclohexenă 246
Hidroperoxid de izopropilbenzen 254
Hidroxid diamminoargentic 308
Hidroxihidrochinonă 297
Hidroxilamină 305
Hidroximetilfurfurol 395
Hidroxiprolină 368
Hidroxizi de tetraalchilamoniu 342
Hiperglicemie 399
Hipoglicemie 399
Hipovitaminoze 383
Histazarină 310
Histidină 369
Histone 373
Hofmann, A.W. metoda 341
Hofmeister, F și **Fischer, E.,** teoria 373
Hormoni pancreatici 371
— retrohipofizari 371
— proteici 373
Hübl, metoda 332
Hückel, E., regula 261

I

Iditol 291
Imide ciclice 348
Impediment steric 227
Indice de iod 331
Indigo 344
Inhibitori 300
Inozitoli 288
Insecticide clorurate 279
Insulină 371
Inulază 410
Inulină 410
Inversie 404
Invertază 404
Iodoform 280
Ion cianură 351
— cicloheptatrienil 262
— ciclopentadienil 262
— carboxilat 315
Izoalcan 232
Izoamiloză 409
Izobutan 236
Izobutenă 241
Izoduren 267
Izoheptan 232
Izoleucină 365
Izomerie 223
— de catenă 223
— — funcțiune 223
— — poziție 223
— geometrică 226, 227
— optică 224
Izonitril (carbilamină) 353
Izooctan 276
Izopentan 232
Izopren 248, 249, 253
Izopropilbenzen (cumen) 267

J

Jacob, F. și **Monod, J.** 379

K

Kekulé, A. 258, 293
Kelen 280

Keratine 372, 375
Kolbe, H. 216
Krebs, Hans Adolf, ciclu 368
Kucerov, M.G., reacția 254

L

Lactalbumină 373
Lactoză 390, 399, 403
Largactil (clordelazin) 280
Latex 252
Lebedev, S.V. 254
Le Bel A., și van 't Hoff, J.H., teoria 216
Lerner R.G. 315
Leucină 365
Levulinaldehidă 253
Lichenine 410
Licopină 249, 251
Lignină 410
Lipaze 330
Lipoproteide 375
Lizină 367

M

Macroion 333
Maleinimidă 348
Malonat de etil 318
Maltază 286
Maltoză 286, 390, 399
Manani 411
Manitol 291
Manoză 389, 398
Markovnikov, V.V., regula 243
Mc Bain, J.W. 333
Melibioză 405
Metacrezol 296
Metafenilendiamină 345
Metan (gaz al bălților) 235
Metanal (v. aldehidă formică)
Metanol 283, 285
Metaxilen 266
Metilamină 344
2-metilbutanol-4 286
2-metilbutanol-3 286
2-metilbutanol-2 286
2-metilbutanol-1 287
Metilciclohexan 237
Metilciclopentan 240
Metiletileter 299
Metilfenileter (anizol) 294, 299, 300
Metilfulvenă 251
N-metilglicocol (sarcosină) 364
Mersol 335
Mersolat 335
Metafenilendiamină 341, 345
Metionină 367
Mezitilen 266
Mezoinozitol 292
Miceliu de săpun 333
Mioglobină 375
Monoaldehide 301
Monoamine 340
Monoclorhidrină a glicerinei 289
Monogliceride 330
Mononucleotide 379
Monozaharide 389
Motorină 275
Mucoproteide 375
Müller, A. 313

N

Naftalină (naften) 269
Naftenat de cobalt 319
Naftilamină (alfa- şi beta-)
Naftochinone 310
Neniţescu, C.D. şi Drăgan, A. reacţia 234, 235
Nigram, S.S. 332
Nitrat de celuloză (fulmicoton) 290
Nitril formic 351
Nitrili alifatici 351
— aromatici 351
Nitrobenzen 337, 338
Nitroderivaţi alifatici 337
— aromatici 337
— primari 336
— secundari 336
— terţiari 336
Nitrometan 338
Nobel, A. 290
Nonan 232
Novocaină 344, 370
Nucleoproteide 375, 379
Nucleotidaze 379
Nucleozidaze 379
Nucleozide 379
Nylon 240, 349

O

Ocitocină 371
Octan 232
Oligopeptide 371
Oligozaharide 401
Ornitină 367
Ortobenzochinonă 302, 309
Ortocrezol 296
Ortofenilendiamină 340, 345
Ortonitrotoluen 337
Orto-, paradiaminodifenil (difenilină) 339
Ortoxilen 266
Osazonă 397
Osonă 398
Ovalbumină 373
Ovoglobulină 373
Oxidaze 378
Oxihemoglobină 376
Ozonoliză a cauciucului natural 253

P

Parabenzochinonă 285,302, 309
Paracian 353
Paracrezol 296
Parafenilendiamină 341, 345
Paranitrotoluen 337
Para-, para prim-diaminodifenil (v. benzidină)
Parathormon 371
Paraxilen 266
Pasteur, L. 225
Păcură 275
Pentahidroxibenzen 297
Pentan 235
Pentandinitril 353
Pentandiol (v. deltaglicol)
Pentanol-1 286
Pentanol-2 286
Pentanol-3 286

Pentenă 241
Pentină-2 255
Pentitoli 288, 290
Pentozani 411
Pentoze 379, 389, 390, 398
Peptide 347, 370
Perfluorobutan 277
Perfluoroetan 277
Perfluorometan 277
Perfluoropropan 277
Perfluoruri 277
Perkin, W.H. junior, metoda 238, 318
Peroxidază 378
Petrochimie 276
Petrol brut (țiței) 274
— american 274
— lampant 275
— românesc 274
— sovietic 274
Piper, S.H. 313
Piridină 261, 274
Pirimidină 261
Pirocatehină 297
Pirogalol 297, 359
Pirol 261
Piroliză 234, 235
Poliacetat de vinil 291
Poliacrilonitril (melană, orlon) 352
Policlorură de vinil 278
— — viniliden 278
Polidipsie 399
Poliene 251
Polietenă (polietilenă) 246
Polifagie 399
Poliglucani (v. glucani)
Polinucleotidaze 379
Polinucleotide (v. acizi nucleici)
Polioze 390, 405
Polipeptide 371
Polipropenă 246
Porfină 376
Potasiu-carbonil 298
Prehniten 267
Prolină 368
Propan 235
Propanal 301
Propandiol (betaglicol) 288
Propanol-1 286
Propanol-2 286
Propanonă (v. acetonă) 301
Propenă 241, 246
Propenol 286
Propilenclorhidrină 289
Propilenoxid 289
Propină 255
Proteide 375
Proteine, hidroliză 381
— structura 374
— acide 373
— bazice 373, 374
Protoporfirină 376
Provitamină D (7-dehidrocolesterol) 385
Provitamine 383
Pseudocumen 266
Punct izoelectric 373
Purpură vizuală (rodopsină) 384

Q

Quaterfenil 268
Quercitol (ciclohexanpentol) 283, 191
Quinquifenil 268

R

Radical benzil 265
— metatolil 265
— ortotoluil 265
— paratolil 265
Radical de hidrocarbură 220, 221
Rafinoză 390, 405
Raman, C.V., spectru 351
Raney, nichel 243
Reacție de polimerizare 249
— stereospecifică 249
Reformare catalitică (platformare) 263
Relon (caprol, perlon **L**) 350
Renină 378
Reppe, W., reacție 257
Retinină 384
Rezorcină 297
Riboză 379, 398
Ribuloză 398
Runge, F. 344

S

Sabatier, P., metoda 233
— — și **Senderens J.B.**, metoda 234
Salicilat de metil 359
Sare de amoniu cuaternar 340
— — diazoniu 344
Săpunuri 331
Săruri de oxoniu 300
Schiff, baze (azometine) 306
Schorlemmer, K. 215
Schweizer, reactiv 410
Seignette, sare 307
Semiacetal intrmolecular 304
Semicarbazidă 306
Semicarbazonă 306
Seralbumină 373
Serină 366
Sextet de electroni π delocalizați 261
Sirop de glucoză 399
Smoală 263
Sorbitol 291, 400
Spectru R M N 347
Stereoizomerie 223
Sticlă plexi 317
Stilben (difeniletenă) 247, 272
Stiren (vinilbenzen, feniletenă) 246
Stiroflex (polistiren) 246
Succinimidă 348
Szent-Györgi 388

T

Tautomerizare 292
Terfenil 268
Terilen 266
Tetrabromură de carbon 277
Tetraclorură de carbon 277
Tetrafluoretenă (teflon) 278
Tetrahidroxibenzen 297
Tetrametilbenzeni 265, 267
Tetranitrometan 338
Tetrazaharide 401
Tetroze 389
Thiele, J. 251

Timină 379
Timol 296
Tiofen 261
Tireoglobulină 373
Tirozină 366
Tolan (difeniletin) 272
Tollens, reacția 307
Toluen 264, 265
Toluidine 345
Toxine 372, 373
Transaminaze 388
Trehaloză 402, 405
Treonină 366
Triazotat de glicerină 290
Tributirină 330
Triclornitrometan (cloropicrină) 338
Trifenilamină 343
Trifenilmetan 269
Trifenoli 297
Trigliceride 289, 330
Trimetilamină 344
Trimetilbenzeni 265, 266
N-trimetilglicocol (betaina glicocolului) 364
1, 3, 5 trinitrobenzen 337
Trinitrometan (nitroform) 338
Trinitrotoluen (trotil, TNT) 338
Trioleină 330
Trioxid de dicrom 242
Trioze 389
Triozonidă a benzenului 261
Tripalmitină 330
Tripeptide 371
Triptofan 369
Tristearină 330
Trizaharide 390, 401
Trommer, reacția 307

U

Ulei antracenic (verde) 263, 271, 272
— carbolic 263
— creozotic 263
— nesicativ 331
— semisicativ 331
— sicativ 331
— ușor 263
— de ricin 355
Ullman, F. 299
Undecan 232
Unverdorben, O. 344
Uracil 379
Uree 325, 327
Ureide 328
Urotropină 307, 308

V

Valină 365
Van Slyke, reacția 363
Van't Hoff, J.H. 216, 225
Vasopresină 371
Vijs, metoda 331
Vinilacetilenă 257
Vioform (citoform) 280
Vitamină **A** (axeroftol, retinol) 252, 384
Vitamină A_2 (dehidroaxeroftol) 384
Vitamină B_1 (aneurină, tiamină) 386
Vitamină B_2 (riboflavină) 387
Vitamină B_6 (adermină, piridoxină) 388

Vitamină B_{12} (ciancobalamină, vitamină antianemică) 388
Vitamină **C** (v. acid ascorbic)
Vitamină D_2 (ergocalciferol) 385
Vitamină D_3 (calciferol) 385
Vitamină **E** (tocoferol) 385
Vitamină **K** (filochinonă) 385
Vitamină **PP** (vitamină antipelagroasă, niacină, factor **PP**) 388
Vitamine **D** (calciferoli, vitamine antirahitice) 384
Vitamine hidrosolubile 383, 386
— liposolubile 383, 384
— K_2 (menochinone) 386

W

Watson, S.D. şi **Crick, F.H.C.** 382
Weedon, B.C. 332
Whöler, Friedrich 216, 327
Williams, G. 253
Williamson, A. 299
Willstätter R. 287
Widnaus, A. 384
Wislicenus, W. metoda 237
Wurtz, A., metoda 233

X

Xeromă (xeroftalmie) 384
Xilitol 290
Xiloză 398
Xilozani 411
Xiluloză 398

Z

Zaharină 348, 349
Zaharoză (sucroză, zahăr) 390, 399, 404
Zahăr de struguri (v. glucoză)
— invertit 404
Zelinschi, N.D. 240
Zephirol 335
Zimază 285
Zinin, N.N., reacţia 216, 337, 344
Zooporfirine 274

Lector : AURELIAN BĂLTĂREȚU
Tehnoredactor : CORNEL CRISTESCU

Apărut 1973. Comanda nr. 74. Tiraj 52 700. Broșate 50 700 + legate 2 000. Coli de tipar 15.

Tiparul executat sub comanda nr. 30 238 la Combinatul Poligrafic „Casa Scînteii", Piața Scînteii, nr. 1, București,
Republica Socialistă România

Cercetarea științifică fundamentală și aplicată, efectuată în domeniul chimiei, a cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare fără precedent. Chimiștii din lumea întreagă sintetizează în medie în jur de 500 combinații chimice noi în 24 de ore, astfel încît se poate afirma fără exagerare că numărul compușilor chimici este practic nelimitat.

Vol. II Lei 11